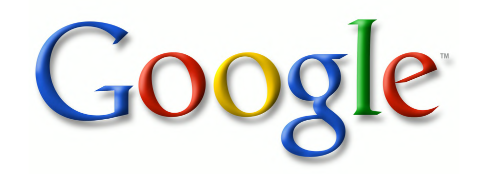




# ANNALEN

DER

# PHYSIK UND CHEMIE.

NEUE FOLGE.

BAND 51.



[redacted]

# ANNALEN

DER

# PHYSIK UND CHEMIE.

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT DURCH

**F. A. C. GREN, L. W. GILBERT, J. C. POGGENDORFF.**

**NEUE FOLGE.**

## BAND 51.

DER GANZEN FOLGE ZWEIHUNDERT SIEBENUNDACHTZIGSTER.

UNTER MITWIRKUNG

DER PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT IN BERLIN

UND INSBESONDERE DES HERRN

H. VON HELMHOLTZ

HERAUSGEGEBEN VON

## G. UND E. WIEDEMANN.

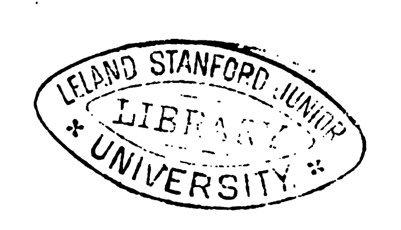
NEBST SECHS FIGURENTAFELN.




LEIPZIG, 1894.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

(ARTHUR MEINER.)


LELAND STANFORD JUNIOR
LIBRARY
UNIVERSITY

# Inhalt.

## Neue Folge. Band 51.

— —

### Erstes Heft.

**Zweites Heft.**

## Drittes Heft.



*Geschlossen am 15. Februar 1894.*

## Viertes Heft.

*Geschlossen am 1. März 18*

# Nachweis zu den Figuren

Taf. I. F. Paschen.
„ II und III. U. Behn.
„ IV. Ph. Lenard.
„ V. F. Kohlrausch Fig. 1—3. — K. Fig. 4—6. — H. Rubens Fig. 7
„ VI. W. Wernicke Fig. 1—6. — I Fig. 7—8. — F. Kohlrausc H. du Bois Fig. 10—13.

1894. ANNALEN № 1.

DER

PHYSIK UND CHEMIE.

NEUE FOLGE. BAND 51.

## 1. *Ueber die Emission der Gase; von F. Paschen.*

(Hierzu Taf. I Fig. 1—10.)

Der vorliegende Aufsatz schliesst sich an die Abhandlung[1]) „Ueber die Emission erhitzter Gase" an. In dieser Abhandlung habe ich gezeigt, dass Kohlensäure und Wasserdampf durch einfache Erhitzung zur Emission gelangen. Das Spectrum war ein discontinuirliches und insofern für diese Gase charakteristisches, als es auftritt, wenn diese Gase auf Temperaturen zwischen 100° und 1500° C. erhitzt werden. Es zeigte sich weiter eine eigenthümliche Verschiebung der Intensitätsverhältnisse innerhalb der Emissionsstellen mit veränderlicher Temperatur.

### Zweck der neuen Versuche.

Weiterer Aufschluss über die Eigenschaften der betreffenden Spectren, sowie besonders über die bezeichnete Verschiebung der Intensitätsverhältnisse war zu erwarten, wenn niedere Temperaturen in den Untersuchungsbereich gezogen wurden.

Da die *Emission* der Gase bei niederen Temperaturen zu geringe Intensität besitzt, habe ich die *Absorption* derselben untersucht, aus der man dann nach dem Kirchhoff'schen Satze Rückschlüsse auf die Emission machen kann. Zwischen den hohen und tiefen Temperaturen liegt weiter ein Temperaturbereich von einigen 100 Graden, innerhalb dessen es mir durch geeignete Vorrichtungen einfacher Art möglich war,

1) F. Paschen, Wied. Ann. **50.** p. 409. In dieser Abhandlung sind folgende Druckfehler stehen geblieben: p. 417 Z. v. o. lies: „je 26 1" statt „je 26 von 1"; p. 428 Z. 11 v. u. lies „Verbreiterung" statt „Verschiebung"; p. 417 Z. 9 v. u. lies: „Nickelinstangen" statt „Nickelstangen"; p. 479 Z. 14 v. o. lies: „Durchmesser" statt „Drrchmesser" p. 420 Z. 5 v. o. lies: „Gas" statt „Glas".

beides zu untersuchen: nämlich die Emission und Absorption einer und derselben Gasmasse, welche beidemale denselben Zustand (Druck und Temperatur) besass. Die betreffenden Banden ergaben sich also hier je nach der Versuchsanordnung als warme (helle), oder kalte (umgekehrte oder dunkle). An diese Messungen knüpfen sich dann einige Erörterungen über das Kirchhoff'sche Gesetz und seine Folgerungen.

### Aeltere Versuche.

Ich will nicht unterlassen, besonders darauf hinzuweisen, dass drei der von mir im Folgenden gezeichneten Absorptionsspectren nicht neu sind. Das Absorptionsspectrum gasförmiger Kohlensäure ist von Ångström[1]) dargestellt. Diese Darstellung zeichnet sich noch dadurch vor der meinigen aus, dass sie sich auf eine genau bekannte Gasschicht bezieht und daher den Absorptionscoefficienten ergiebt, während die absorbirende Gasschicht bei meinen Versuchen bez. ihrer Dicke nur angenähert gemessen werden konnte. Allein dieser Vorzug ist ein scheinbarer, und, dass ich mein Spectrum hier wiedergebe, hat folgende Gründe: die Absorptionsstellen ergaben sich bei meiner Versuchsanordnung ausserordentlich viel tiefer und daher schärfer, wenn die absorbirende Gasschicht nur halb so dick, als bei Ångström war. Aus der Darstellung und Discussion meiner Spectren wird sich ergeben, dass hierfür zwei verschiedene Gründe vorhanden waren. Erstens war mein Spectrum reiner. Ångström hatte Steinsalzlinsen und Prisma. Ich wandte Hohlspiegel und ein Flussspathprisma statt deren an. Infolge einer Unreinheit des Spectrums erscheint eine Absorptionslinie nicht dunkel genug. Der Absorptionscoefficient für diese Stelle ergiebt sich zu klein. Zweitens involvirte die Methode der Ångström'schen Versuche einen Fehler im Sinne der Verkleinerung der Absorption, der gerade bei $CO_2$ zur Geltung kam. Nach meinen Versuchen muss der Ångström'sche Werth der Absorption der $CO_2$ mindestens verdoppelt werden.

Das zweite Spectrum, welches bereits dargestellt ist, ist das Absorptionsspectrum des flüssigen Wassers, welches

---

[1]) Ångström, Öfvers. af Vetensk-Ak. Förh. **9.** p. 9. 1889; Physik. Rev. **1.** p. 597. 1892; Wied. Ann. **39.** p. 267. 1890.

Julius[1]) gezeichnet hat. Allein die Curve von Julius ist infolge seiner Versuchsanordnung so wenig prägnant in Bezug auf die interessirenden Punkte, dass Julius selbst keine überzeugenden Schlüsse daran knüpfen konnte. Aus meiner Curve geht das Wissenswerthe ohne weiteres hervor.

Ferner habe ich auch das Spectrum der Knallgasflamme noch einmal aufgenommen und gebe es hier wieder, weil meine Curve schärfer als die Julius'sche wurde.

Nicht der letzte Grund, dass diese drei Spectren hier so ausführlich von mir noch einmal behandelt werden müssen, ist der, dass ich nur auf diese Weise über einheitliches Beobachtungsmaterial verfügen konnte.

**Apparate.**

Bezüglich des *Spectralapparates* und des *Bolometers* verweise ich auf meinen citirten Aufsatz. Da mir bei den vorliegenden Versuchen meistens eine grössere Intensität der Strahlungen zur Verfügung stand, konnte die Genauigkeit der bolometrischen Messungen noch gesteigert werden.

Um die Umkehrung der Banden mit dem Bolometer verfolgen zu können, war es nöthig, 1. ein continuirliches Spectrum, 2. die Gasschicht zwischen der Energiequelle und dem Spalt von möglichst grosser Constanz herzustellen. Da ich von vornherein nur die Absicht hatte, die betreffenden Spectren qualitativ zu untersuchen, d. h. die Existenz, die ungefähre Stärke und die Lage der Discontinuitäten nachzuweisen, da ferner das Gas auf höhere Temperaturen erhitzt werden sollte, und da drittens Wasserdampf untersucht werden sollte, so musste ich von der Benutzung geschlossener Gasbehälter im allgemeinen Abstand nehmen. Die Gasreservoire bestanden in 4 bis 5 cm dicken, runden Metallröhren *R* von verschiedener Länge (Taf. I, Fig. 1). Vor dem Spalt war solch Rohr mit dünnem Kupferblech geschlossen, in dem sich ein 3 bis 4 mm breiter, 3 cm langer Spalt *s* befand. Hinten, der Energiequelle zugewandt, befand sich ein ebensolcher Verschluss aus dünnstem Kupferblech (Schablonenblech) mit breiterem Spalt *S*.

1) W. H. Julius, Licht- und Wärmestrahlung verbr. Gase. Berlin, Leonh. Simion. 1890. Verh. der Koningk.-Akad. van Wetens. te Amsterdam. (1) 1. p. 1. 1892. Zeitschr. d. Vereins z. Bef. d. Gewerbfl. 1893. p. 232.

Diese Spalte $S$ und $s$ waren so bemessen, dass keine Strahlung, welche an den Innenflächen des Rohres reflectirt war, zum Bolometer gelangen konnte, sondern nur solche Strahlung, welche allein die Gasschicht im Rohr durchsetzt hatte. Damit waren Störungen einer „Vaporhäsion“ etc. ausgeschlossen. Mitten auf der Röhre befand sich eine dünne, eingeschraubte Metallröhre $r$. Diese diente dazu, das zu untersuchende Gas in langsamem, aber stetigem Strome durch die Röhre zu leiten. Es lässt sich so eine strömende Gasschicht von allerdings nicht genau bekannten, aber sehr constanten Dimensionen herstellen.

Als *Energiequelle* diente je nach Bedarf ein berusstes oder nicht berusstes Platinblech, welches durch einen constanten electrischen Strom auf eine passende Temperatur erhitzt wurde, oder eine kleine Glühlampe, oder drittens die Strahlung eines berussten oder nicht berussten Eisenblechcylinders, den man statt eines Glascylinders auf einen Argandbrenner setzte. Dieser Eisenblechcylinder nahm bei mittlerer Flammenhöhe in seinen mittleren Theilen eine Temperatur von ca. 500° C. an und lieferte ein zwar nicht völlig constantes, aber für die meisten meiner Zwecke doch brauchbares Energiespectrum, welches wegen der Breite des Cylinders viel intensiver war, als das des schmalen berussten Platinstreifs von 500°, wenn diese Energiequellen wegen der Absorptionsröhren weiter vom Spalt entfernt standen. Für die meisten Versuche, welche Constanz erforderten, diente das electrisch erhitzte Platinblech, oder noch besser die Glühlampe. Die Accumulatorenbatterie erwies sich hierzu wieder sehr werthvoll. Das berusste Platinblech von 400 bis 500° C. gab eine nicht zu schnell ansteigende Energiecurve, welche für die Untersuchung grösserer Wellen als 2 $\mu$ geeignet war. Nur die langen Wellen, wo die hauptsächlichsten Banden von $CO_2$ und $H_2O$ liegen, zog ich in den Bereich meiner Messungen.

### Das continuirliche Spectrum.

Zunächst zeigte sich die bisher nicht beachtete Thatsache, dass es auch mit einem Prisma[1]) unmöglich ist, von einem

---

1) Vgl. F. Paschen, Wied. Ann. 48. p. 272. 1893.

heissen festen Körper eine continuirliche Energiecurve zu erhalten, wenn man nicht die Luftschichten, welche die Strahlung vor und in dem Spectralapparate durchsetzt, sorgfältig von Kohlensäure und Wasserdampf säubert. Diese Luftschicht hatte in meinem Apparate vom Spalt bis zum Bolometerstreif eine Dicke von etwa 75 cm. Ich habe *nie* ein Energiespectrum erhalten, in welchem nicht die Kohlensäureabsorption und die Hauptwasserdampfabsorptionen durch entsprechende Minima vertreten gewesen wären. Fig. 2, Curve 1 gibt so z. B. das Spectrum des berussten Platinstreifs, der 450° heiss war, und dessen Strahlung insgesammt ca. 83 cm Zimmerluft durchsetzte. Der Vergleich mit den sofort zu besprechenden Spectren beweist das Gesagte. Die Tiefe der Minima war nicht immer die gleiche, sondern schwankte mit dem $CO_2$- und $H_2O$-Gehalte der Zimmerluft. Die Absorption für die Wellenlänge des $CO_2$-Minimum bei 29° 28′ hatte z. B. Werthe zwischen 25 und 32 Proc.; die Absorption für die Wellenlänge des $H_2O$-Minimums bei 30° 31′ solche zwischen 10 und 20 Proc., diejenige der langen Wellen der $H_2O$-Minima schwankte zwischen 20 und 30 Proc.

Ich weiss nicht, warum die Hrn. Langley[1]), Julius, Rubens u. a., welche vor mir solche Energiespectren durchmessen haben, davon gar nichts fanden. Mein Beobachtungsraum war ein grösserer, sehr hoher Hörsaal, in dem nur eine Scalenbeleuchtung aus Gasflammen brannte. Ich glaube nicht, dass die Beobachtungsräume der genannten Herren weniger $CO_2$- und Wasserdampf enthielten, als mein Zimmer; auch ist wohl kaum anzunehmen, dass ihre Spectren so unrein waren, dass ihnen dies aus diesem Grunde entging.

Beachtet man diese Minima nicht, und denkt, ein solches Energiespectrum durch wenige Beobachtungspunkte festzulegen, so kann man zu grossen Fehlern kommen, wenn man mit den wenigen Beobachtungspunkten in diese Minima hineingeräth.

1) Eine solche Discontinuität, die Hr. Langley angiebt (Ann. de chim. et de phys. (6) **9.** p. 433. 1886) liegt bei längeren Wellen und tritt nur soeben hervor. Ferner findet Langley (Am. Journ. of Sc. a. A. III. (5) **36.** p. 406. 1888) zwischen 13 und 14 $\mu$ Discontinuitäten im Spectrum einer 100° heissen Kupferfläche, welche 100 m von seinem Apparate entfernt stand; von den hier besprochenen viel stärkeren Absorptionen hat Langley nichts angegeben.

Das Vorhandensein dieser Discontinuitäten muss offenbar die Gesammtemission eines festen Körpers verkleinern, und zwar um so mehr, je näher das Energiemaximum der Energiecurve des festen Körpers an ein solches Minimum heranrückt. Bei den Versuchen, die Abhängigkeit der Gesammtstrahlung von der Temperatur zu bestimmen, entstehen hierdurch Fehler, die mit dem $CO_2$- und $H_2O$-Gehalte der Luft veränderlich sind. Z. B. liegt bei 2,6 $\mu$ das Energiemaximum des Platins von ca. 430° C. Die von mir bestimmte Curve[1]) der Gesammtemission zeigt für niedere Temperaturen in der That ein langsameres Wachsen, als für höhere. Ich hoffe, später auf diesen Punkt noch einmal zurückzukommen.

**Ueber die Darstellung der Absorptionsstreifen.**

Es ist nun üblich, die Absorptionsspectren in der Weise darzustellen, dass man den absorbirten Bruchtheil der einfallenden Intensität als Function der Wellenlänge darstellt. Die Intensität des einfallenden Lichtes habe ich nicht bestimmt. Eine solche Bestimmung bietet für die in Betracht zu ziehenden Absorptionsstellen nicht geringe Schwierigkeiten, denn für $CO_2$ und $H_2O$, die bereits in ausserordentlich dünnen Schichten stark absorbiren, ist es offenbar dazu nöthig, die Luft des Spectralapparates von $CO_2$ und $H_2O$ zu säubern. Anstatt einer solchen Bestimmung kann man auch die betreffenden Lücken der Energiecurve des continuirlichen Spectrums ausfüllen. Dies lässt sich bei meinen Curven meistens mit genügender Genauigkeit machen. In Fig. 2 Curve 1 zeigen z. B. die punktirten Linien die Art dieser Ausfüllung. Ich habe danach auch einige Berechnungen gemacht. Die späteren Angaben der ungefähren Stärke der Absorption sind aus den so ausgefüllten Curven berechnet (vgl. p. 9). Da aber die Dimensionen der absorbirenden Schicht und die Intensität vor der Absorption nicht genau zu bestimmen sind, so habe ich zunächst die betreffenden Banden als kalte Banden des Energiespectrums dargestellt, also so, wie die Beobachtung sie ergab. Nur diese Darstellung gebe ich hier wieder. Man kann aus ihr dasselbe ersehen wie aus der üblichen der Absorptionscurven. Diese Darstellung ist ferner für die 2 untersuchten

1) F. Paschen, Wied. Ann. **49.** p. 50. 1893.

Gase $CO_2$ und $H_2O$ richtiger, als die von Ångström gegebene, wie wir unten sehen werden. Die Darstellung der Absorptionscurve würde nur den einen Vorzug für meine Zwecke haben, dass sie nach Kirchhoffs Satz ähnlich der Emissionscurve sein müsste, welche dasselbe Gas ergeben würde, wenn man z. B. das Bolometer und den Schirm vor dem Spalt soweit abkühlen oder erhitzen würde, dass das Spectrum des Gases von Zimmertemperatur eine zur Beobachtung genügende Temperaturveränderung des Bolometerstreifens erzeugte. Das interessanteste an diesen Absorptionscurven, die Lage der Maxima, kann man indessen auch bei meiner Darstellung leicht erkennen.

Diejenigen Stellen der Spectra, wo die Absorption einen maximalen Werth erreicht, fallen nicht mit den tiefsten Punkten der Minima zusammen, weil hier i. A. die Curve des continuirlichen Spectrums nicht parallel der Abscissenaxe verläuft. Die fraglichen Stellen sind aber durch eine einfache Construction zu erhalten, wie folgende Ueberlegung zeigt:

Die Energiecurve des continuirlichen Spectrums sei:

$$s = f(x) \tag{1}$$

$x$ bedeuten Wellenlängen oder Minimalablenkungen des Prisma, $s$ die Intensität.

$$\alpha = F(x) \tag{2}$$

bedeute den Bruchtheil der Intensität 1, der absorbirt wird. Nach der Absorption bleibt als beobachtete Energiecurve:

$$S(x) = s - s\,.\,\alpha = f(x) - f(x)\,.\,F(x) \tag{3}$$

Es folgt:

$$F(x) = \frac{f(x) - S(x)}{f(x)} \tag{3'}$$

differentirt man nach $x$, so erhält man als Bedingung für das Verschwinden von $\partial F(x)/\partial x$ die Gleichung:

$$\frac{S'(x)}{S(x)} = \frac{f'(x)}{f(x)} \tag{4}$$

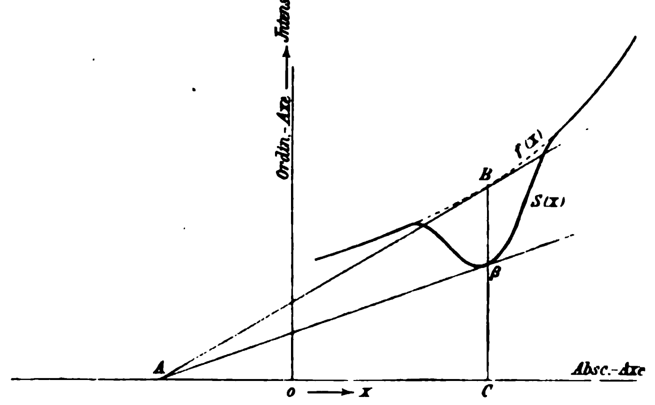
Die Construction des fraglichen Punktes nach dieser Bedingung wird aus der Figur (p. 8) ersichtlich. Die Curve $f(x)$ ist hier vervollständigt. Es giebt einen und nur einen Punkt auf der Abscissenaxe, von dem sich an $f(x)$ und $S(x)$ je eine Tangente legen lässt: derart, dass die Berührungspunkte $B$ und $\beta$ dieser

Tangenten auf einer und derselben Ordinate liegen. $A$ sei dieser Punkt; dann ist offenbar:

$$\frac{\partial S(x)}{\partial x} = \frac{\beta C}{A C}, \quad \frac{\partial f(x)}{\partial x} = \frac{B C}{A C}, \quad \beta C = S(x), \quad B C = f(x);$$

$$\frac{\partial S(x)}{\partial x} : S(x) = \frac{1}{A C} = \frac{\partial f(x)}{\partial x} : f(x)$$

Es ist also $\beta$ der Punkt maximaler Absorption. Bei den von mir untersuchten Energiecurven ist der Punkt $A$ leicht zu finden, weil die Energiecurve $(f(x))$ an den fraglichen Stellen meistens als geradlinig anzusehen ist. Diese gerade Linie ist bis zum Schnitt mit der Abscissenaxe zu verlängern, und vom Schnittpunkte aus eine Tangente an das Absorptionsminimum zu ziehen. Der Berührungspunkt dieser ist die Stelle des




Maximum der Absorption. Diese Stelle unterscheidet sich bei den tiefen und spitzen Minimen meiner Curven meistens nur um Beträge der Messungsfehler von dem tiefsten Punkte der Minima (dessen Tangente ‖ der Abscissenaxe verläuft). Auch sieht man hiernach leicht, wie man den Punkt $A$ mit grosser Annäherung finden kann, wenn $f(x)$ an der betreffenden Stelle nicht geradlinig genug verläuft. H. Rubens[1]) bestimmt die höchsten resp. tiefsten Punkte der Interferenzstreifen in seiner Arbeit über die Dispersion so, dass er z. B. an das betreffende Minimum eine Tangente zieht, die der Energiecurve senkrecht darüber parallel läuft. Die Fehler, die dabei entstehen, sind wohl von der Grössenordnung seiner übrigen Beobachtungsfehler, wenn das Maximum nicht zu breit ist.

1) H. Rubens, Wied. Ann. **45.** p. 250. 1892.

**Die Absorption der Kohlensäure.**

Das Absorptionsspectrum der Kohlensäure findet sich Fig. 2 Curve 2. Die $CO_2$-Schicht hatte eine Dicke von ca. 7 cm (Druck ca. 75 cm Hg, Temperatur ca. 17° C.). Sie war durch ein Chlorcalciumrohr von ca. 1 m Länge gestrichen. Die Curve 2 ist mit gleicher Bolometerempfindlichkeit wie Curve 1 beobachtet. Die niederen Ordinaten an nicht absorbirten Stellen rühren daher, dass die Temperatur des berussten Platinstreifs in Folge der gegen ihn strömenden $CO_2$ eine niedere war. Der Hauptabsorptionsstreif liegt bei einer Minimalablenkung des Fluoritprismas von 29° 28,2′. Er entspricht der Lage nach dem Minimum der Energiecurve, Curve 1 (p. 4). Während aber hier die Absorption für die Wellenlänge des Absorptionsmaximum nur 30 %, beträgt (in anderen Messungsreihen 25—32 %), steigt sie für die 7 cm dicke $CO_2$-Schicht auf 89 % (in anderen Messungsreihen 87 %, 85 %, 89 %). Bei einer Schichtdicke von 33 cm wurde dieser Absorptionsstreif meiner Curve nur wenig tiefer. Die Absorption betrug dann ca. 90 %. Die entsprechende Curve gebe ich hier nicht wieder, da sie zu wenig von der ersten abweicht. Die Absorption steigt also von 7 cm Schichtdicke an nicht mehr erheblich durch weitere Vergrösserung der Schichtdicke. Es liegt nahe, die noch übrig bleibenden 10 % der Unreinheit des Spectrum zuzuschreiben.

Hr. Ångström findet für eine 12 cm dicke Schicht $CO_2$ von 74 cm Druck nur eine Absorption von 44,5 % für die höchste Stelle der entsprechenden Absorptionscurve: d. h. etwa die Hälfte der Absorption, die ich mit solcher Schicht erhalten hätte.

An diesem Beispiel will ich nun meine Behauptung nachweisen, dass 1) Ångström's Spectrum unreiner als das meinige war, dass 2) seine Berechnung der Absorption fehlerhaft ist. Wir berechnen dazu zunächst in der Ångström'schen Weise die Absorption. Der Ausschlag des Galvanometers betrug für $\delta = 29^\circ\, 28'$ Fig. 2 Curve 2 mit $CO_2$ im Rohr 14,5 mm. Der Ausschlag für die Intensität der continuirlichen Energiecurve würde an dieser Stelle ca. 134 mm betragen haben, wenn die Luft im Spectralapparat und der Röhre kohlensäurefrei gewesen wäre. Der Kohlensäuregehalt der Luft bedingt an

dieser Stelle eine Absorption von ca. 30 Proc. (mittlerer Werth) d. h. der Galvanometerausschlag, den Ångström als Intensität der Lichtquelle vor der Absorption nach seiner Methode erhalten hätte, beträgt nicht 134 mm, sondern 134—134·30/100 mm = 93,8 mm. Als absorbirter Bruchtheil ergiebt sich dann nach Ångström (93,8—14,5)/93,8 = 79,3/93,8 oder 84,5 Proc. Als Intensität des einfallenden Lichtes ist aber offenbar diejenige der Energiecurve ohne die Absorption der $CO_2$ in der Luft zu nehmen. Denn die Absorption ändert sich im betrachteten Falle nicht mehr merklich, ob die $CO_2$ der Luft zu der 7 cm dicken $CO_2$-Schicht noch hinzukommt, oder nicht. Der Ansatz zur Berechnung der Absorption muss lauten:

$$\frac{134-14,5}{134} \cdot 100\,\% = 89,2\,\%.$$

d. h. die Ångström'sche Berechnungsweise bringt für diesen Fall einen Fehler von 6 Proc. mit sich.

Dass die nach Ångström berechnete Absorption meiner Curve (84,5 %) fast doppelt so gross ist, als die von Ångström erhaltene, kann wohl nur an der verschiedenen Reinheit der Spectren liegen. Wenn daher in meinem Spectrum auf den Bolometerstreifen an der betrachteten Spectralstelle und für den betrachteten Fall ca. 10 Proc. falsches Licht fallen, so musste bei Ångström's Anordnung sein Bolometerstreifen ca. (100—(44,5 + 3[1])) = 52,5 Proc. falsches Licht erhalten haben.

Ich glaube, dass hieraus zur Genüge hervorgeht, dass es unzweckmässig ist, die ultrarothen Spectren mit Linsen darzustellen. Die Focusdifferenz derselben wird neben der geringeren Dispersion des Steinsalzes diesen Uebelstand verursacht haben.

Der *zweite Absorptionsstreif* meiner Curve bei 30° 30′ ist bedeutend tiefer als der entsprechende der Energiecurve. Während hier im Maximum nur etwa 10 Proc. (bis 20 Proc.) absorbirt wird, steigt die Absorption in der $CO_2$-Curve im Maximum auf ca. 30 Proc. Bei zwei weiteren Curven betrug die Absorption hier 25—30 Proc. Bei einer $CO_2$-Schicht von 33 cm Dicke betrug die Absorption hier ca. 43 Proc. Sie

1) Wegen des Fehlers in der Berechnung von Ångström.

steigt also noch erheblich durch Vergrösserung der Schichtdicke.

Es ist kein Zweifel, dass durch die neue Gasschicht eine neue Absorption bei dieser Wellenlänge eingetreten ist. Es findet sich aber an ungefähr derselben Stelle auch eine Absorption des Wasserdampfes, und wir können zunächst nicht wissen, ob die Kohlensäure in dem Chlorcalciumrohr genügend getrocknet war. Ångström behauptet, dass hier ein zweites Maximum der $CO_2$-Absorption liege. Aber da das Ångström'sche Maximum ausserordentlich winzig ist, da ferner die Gewissheit aus Ångström's Versuchen nicht hervorgeht, dass jeglicher Wasserdampf aus der $CO_2$ beseitigt war, da schliesslich Ångström die Absorption des Wasserdampfes an dieser Stelle nicht kennt, so konnte ich mich auf Ångström's Angaben nicht verlassen und habe diesen Punkt in geeigneter Weise aufzuklären versucht. Wir werden nachher sehen, dass Ångström Recht hat, dass die Wellenlängen dieser Maxima für $H_2O$ und $CO_2$ aber nicht genau dieselben sind, wie von vorne herein auch nicht zu erwarten war.

Die übrigen *langwelligen Minima* im $CO_2$-Spectrum sind nicht tiefer, als die entsprechenden der Energiecurve des continuirlichen Spectrum und sind dem Wasserdampfe der Zimmerluft zuzuschreiben, wie aus dem nun zu besprechenden Spectrum hervorgehen wird.

### Die Absorption des Wasserdampfes.

Die Wasserdampfschicht ist in der Weise hergestellt, dass ein möglichst constanter Dampfstrom aus einer Kochflasche in die Absorptionsröhre geleitet wurde. Sobald die Röhre 100° C. heiss geworden ist, hat die Dampfschicht einen stationären Zustand. Fig. 2 Curve 3 giebt das Absorptionsspectrum einer Dampfschicht von 7 cm wieder (das Spectrum ist mit dem Eisenblechcylinder über dem Argandbrenner gewonnen und weicht daher von den anderen Spectren etwas ab). Fig. 3 entspricht einer 33 cm langen Dampfschicht. Die punktirte Linie dieser Curve ist gewonnen, wie die punktirte Linie der Curve 1 Fig. 2, hat also eher zu niedere, als zu hohe Ordinaten.

Das Spectrum zeigt folgende Absorptionsstreifen: Bei 30° 31′ ein sich mit der Dicke der Schicht vertiefendes Minimum. Für 7 cm Schichtdicke beträgt die Absorption hier ca. 60 Proc., für 33 cm ca. 80 Proc. Es liegt hier also sicher eine Wasserdampfabsorption vor. Das Minimum bei 29° 28′ gehört der $CO_2$ der Zimmerluft an. Die weiteren breiten Absorptionsstellen bei längeren Wellen documentiren sich andererseits wieder als Wasserabsorptionen, die mit der Schichtdicke noch etwas zunehmen. Die eine reicht von $\delta = 27^0\ 26'$ bis etwa 29°, die andere von 25° bis 27° 26′. Sie haben noch verschiedene kleine Erhöhungen. Bei 27° 26′ ist eine Stelle grösserer Durchlässigkeit des Wasserdampfes (p. 18). Ebenso lässt der Wasserdampf sehr lange Wellen, wie es scheint, fast unabsorbirt hindurch. Für $\delta < 24^0\ 30'$ habe ich keine Absorption selbst bei 33 cm dicker Dampfschicht mehr erhalten. Langley[1]) erhielt durch unsere Atmosphäre hindurch in der That noch Ausschläge an seinem Bolometer von sehr langen Wellen des Sonnenspectrums, während sich zwischen ihnen und dem Hauptspectrum ein grosses Intervall von unmerklicher Wärme befand. Ich vermuthe, dass hier die von mir gezeichneten Wasserdampfabsorptionen liegen (vgl. p. 18).

### Der zweite $CO_2$-Absorptionsstreif und der Hauptabsorptionsstreif des Wasserdampfes.

Um zu entscheiden, ob an der Stelle 30° 31′ auch eine $CO_2$-Absorption liegt, habe ich ein verschlossenes Absorptionsgefäss angewendet, in dessen Innerem sich genügend Phosphorsäure-Anhydrid befand, um es zu trocknen. Es war ein ähnliches Gefäss, wie die beschriebenen; nur waren die Enden mit Metallplatten verschlossen, in denen sich Spalte für den Durchgang des Lichtes befanden. Vor die eine Spalte wurde ein Stück Flussspath, vor die andere in Ermangelung von Flussspath eine dünne ($^1/_2$ mm dicke) Glasplatte gekittet. Das Gefäss liess sich evacuiren und dann mit $CO_2$ füllen. Die Länge der Gasschicht in dieser Röhre betrug 133,5 mm. Die zu diesem Zweck benutzte $CO_2$ war aus Marmor und Salzsäure hergestellt und von Salzsäure gereinigt. Als Energie-

1) Langley, Am. Journ. of Sc. (III.) 5. **36.** p. 397. 1888.

quelle diente wiederum ein auf ca. 450° erhitzter berusster Platinstreif. Bei evacuirter Röhre entstand an der fraglichen Spectralstelle das Spectrum Fig. 4 Curve 1. Es zeigt einen Knick, der bei 30° 20′ beginnt und durch die Absorption geringer Wasserspuren an den äusseren Flächen der Fenster entstanden sein wird. Mit trockener $CO_2$ gefüllt ergab die Röhre die Curve 2. Zum Vergleich setze ich eine Curve der Wasserdampfabsorption darunter, die sich auf das 7 cm lange, offene Absorptionsrohr bezieht (Curve 3). Als Energiequelle war dabei ein nicht berusstes rothglühendes Platinblech gewählt, weil sein Spectrum an dieser Spectralstelle ähnlich verläuft, wie das Spectrum der Strahlung von 500° heissem Russ, welche die Glasplatte durchsetzt hatte. Curve 4 endlich stellt die Curve dar, wenn $CO_2$ statt Wasserdampf in die offene, 7 cm lange Absorptionsröhre geleitet ward. Die Curven sind der Uebersichtlichkeit halber untereinander gezeichnet. Die Zahlen bedeuten die Anzahl Millimeter, um welche die Ordinaten erhöht werden müssten, damit die Curven so dargestellt sind, wie sie beobachtet wurden.

Aus diesen Curven ergiebt sich erstens, dass trockene $CO_2$ hier eine Absorption besitzt, die bei 75 cm Druck und 17° C. ca. 32 Proc.[1]) beträgt, während Ångström für eine 12 cm lange Schicht von 73 cm Druck hier nur eine Absorption von 11 Proc. findet. Diese Differenz gibt zu ähnlichen Betrachtungen Anlass, wie p. 9. Weiter ergiebt sich, dass die Absorptionsmaxima von $H_2O$ und $CO_2$ hier nicht zusammenfallen, sondern 2′ voneinander entfernt liegen. Das Maximum trockener $CO_2$ liegt bei 30° 29′, das des Wasserdampfes bei 30° 31′. Die $CO_2$ im offenen Rohr hatte ihr Maximum der Absorption bei 30° 30′; es ist wohl anzunehmen, dass man infolge beigemischten $H_2O$-Dampfes eine mittlere Lage erhielt.

**Zusammenstellung der Absorptionsstreifen der $CO_2$ und der $H_2O$.**

Die Lage aller Absorptionsstreifen von $CO_2$ und $H_2O$ ist hiernach folgende in Minimalablenkungen des Fluoritprisma, resp. Wellenlängen.[2])

1) Corrigirt wegen des Knickes in der Energiecurve.

2) Nach der Dispersionscurve von Rubens und Snow. Vgl. F. Paschen l. c. p. 441.

[redacted]



$CO_2$

| [redacted] | bis | Maximum | Intensität f. 33 cm Dicke |
|---|---|---|---|
| [redacted] | 29° 40′<br>4,26 | 29° 28,2′<br>4,63 | 90 Proc. |
| [redacted] | 30° 38′<br>2,34 | 30° 30,1′<br>2,71 | 43 Proc. nicht getrocknet |
| [redacted] | | 30° 29′<br>2,73 μ | getrocknet |

$H_2O$

| [redacted] | bis | Maximum | Intensität 33 cm Schicht |
|---|---|---|---|
| [redacted] | 27° 26°<br>7,67 μ | 25° 8′<br>25° 19′<br>25° 34′<br>25° 46′<br>26° 0′<br>26° 15′<br>26° 28′<br>26° 45′<br>27° 5′<br>8,06 μ | 13 Proc.<br>30 „<br>30 „<br>40 „<br>60 „<br>66 „<br>75 „<br>90 „<br>94 „ |
| [redacted] | 29° 15′<br>5,33 | 27° 53′<br>7,16 | 94 Proc. |

[redacted]

sich die Spectra des Steinsalz- und Flussspathprisma für diese längeren Wellen fast wie normale Spectren verhalten, glaube ich nicht, dass die Form der hier betrachteten Energiemaxima durch die Eigenthümlichkeit der Dispersion der zwei verschiedenen Prismensubstanzen erheblich modificirt ist. Ich sehe vielmehr, wie l. c. ausgeführt ist, den Grund der Abweichungen in Fehlern der betreffenden Dispersionscurven, und besonders derjenigen des Flussspathes, auf welche ich angewiesen bin. Von den Minimen des Rubens-Snow'schen Interferenzspectrums, aus welchen die Wellenlängen abgeleitet sind, fallen diejenigen bei $\delta = 27^0\, 5'$ (8,07 $\mu$); $29^0\, 29'$ (4,62 $\mu$ [1]); $30^0\, 30{,}5'$ (2,689 $\mu$) entweder genau zusammen, oder doch in die allernächste Nähe von den Minimen, die in jedem Energiespectrum vorhanden sind. Da es für die Ableitung der betreffenden Wellenlängen gerade auf die Lage der bezeichneten tiefsten Punkte im Interferenzspectrum ankam, so muss diese Coincidenz mindestens als eine unglückliche bezeichnet werden. Weil Rubens und Snow nicht angeben, wie lang die von der Strahlung insgesammt durchsetzte Luftschicht bei ihren Versuchen war, weil ferner die Beurtheilung der Reinheit ihres ebenfalls durch Linsen abgebildeten Spectrums unmöglich ist, so kann ich nicht behaupten, dass hier Fehlerquellen für ihre Versuche vorhanden waren. Wahrscheinlich ist es aber, wenn man bedenkt, dass die genannten Herren einen Zirconbrenner als Energiequelle anwandten, der nicht nur das Zimmer reichlich mit $CO_2$ und $H_2O$ füllt, sondern bei dem sich besonders vor dem strahlenden Zircon infolge der Flamme reichlich Wasserdampf und Kohlensäure befindet, und wenn man weiter bedenkt, dass ihnen die hierdurch entstehenden Minima in den Energiecurven unbekannt waren.

### Lage der Banden in der Absorption und Emission.

Ein Vergleich der Lage der Absorptionsmaxima mit der Lage der Emissionsmaxima derselben Gase bestätigt die von mir in der früheren Abhandlung gefundene und erörterte Ver-

1) Dies ist ein Punkt „$c_1$“ des Interferenzspectrums, für den aber die erörterte Coincidenz ebenso verhängnissvoll ist. Hr. Rubens theilte mir inzwischen mit, dass er die Dispersion des Fluorits nach Langley's Methode neu bestimmt und dabei diese Punkte allerdings fehlerhaft gefunden habe.

schiebung dieser Maxima mit veränderlicher Temperatur. Diese Verschiebung war nachgewiesen an den Hauptmaximen der $CO_2$ und des Wasserdampfes. Die Emission der $CO_2$ war untersucht zwischen den Temperaturen 1460° und ca. 100 bis 200° C. Das Maximum der Emissionsbande hatte sich mit sinkender Temperatur verschoben von $\delta = 29^0\,21',2$ (4,84 $\mu$) bis $\delta = 29^0\,27'$ (4,67 $\mu$). Wir fanden jetzt das Maximum der Absorption kalter $CO_2$ liegend bei $\delta = 29^0\,28,2'$ (4,62 $\mu$), also noch um 1,2′ weiter nach kürzeren Wellen gerückt.

**Die durch $CO_2$ gesichtete Strahlung des Bunsenbrenners.**

Hiernach muss z. B. das Kohlensäuremaximum des Bunsenbrenners vorzugsweise auf der Seite der kürzeren Wellen absorbirt werden, wenn man die Strahlung des Bunsenbrenners durch $CO_2$ sichtet. Fig. 5 stellt das entsprechende Spectrum dar. Curve 1 ist die der unabsorbirten, 2 die der durch eine 7 cm dicke Schicht $CO_2$ gesichteten Strahlung. Das Maximum erscheint in Curve 2 bei 29° 16,5′ also 5′ weiter nach längeren Wellen liegend. Aehnlich, wie die $CO_2$ im Bunsenbrenner verhält sich bereits 500° heisse $CO_2$ (vgl. p. 27).

**Schlüsse bezüglich der Lage der Emissionsmaxima.**

1. Lage des $CO_2$-Maximums.

Man sieht das Gesagte und erkennt weiter, dass *sämmtliche* Emissionsmaxima der $CO_2$, die in der früheren Abhandlung besprochen sind, in Folge der Absorption der $CO_2$ in der Zimmerluft und kälterer $CO_2$, die sich an der äusseren Fläche des heissen $CO_2$-Stromes oder der Flamme befindet, bei etwas zu langen Wellen erhalten werden mussten. Hierfür habe ich denn auch weitere Beweise gefunden: z. B. die Emission der Knallgasflamme besteht zum allergrössten Theile in Maximen des heissen Wasserdampfes. Die Spuren von $CO_2$-Beimengungen erzeugen indessen ein hinreichend hohes Maximum bei 4,8 $\mu$, welches nun nicht bei 29° 21,2′ liegt, wie im Bunsenbrenner, sondern bei 29° 22,5′, also trotz höherer Temperatur bei kürzeren Wellen. Hier fehlt offenbar die dickere kühle $CO_2$-Schicht am Saume der Flamme. Nur die $CO_2$ der Zimmerluft wirkte, und wir können schliessen, dass das Maximum bei noch etwas kürzeren Wellen erscheinen müsste, wenn auch diese Absorption eliminirt würde. Weitere eclatante Beweise für diese einseitige Absorption etc. finden sich p. 27.

2. Lage des Hauptmaximums des Wasserdampfes und die Knallgasflamme.

Das Hauptmaximum des Wasserdampfes lag für 1460° bei 2,83 $\mu$ ($\delta = 30° 25,5'$) und rückte mit sinkender Temperatur nach kleineren Wellen. Für 500° lag es ungefähr bei 30° 29′ (2,71 $\mu$). Für Wasserdampf von 100° liegt das Absorptionsmaximum bei 30° 30,8′ (2,66 $\mu$), ist also in Uebereinstimmung mit den Versuchen der früheren Arbeit noch 1,8′ weiter nach kürzeren Wellen gerückt. Im Bunsenbrenner muss es etwas zu weit nach langen Wellen gerückt erscheinen, weil das bei längeren Wellen liegende 2. Maximum der $CO_2$ mit dem Wassermaximum zusammenfliesst. In der Knallgasflamme, die heisser, als die Bunsenflamme ist, und in der nur Spuren von $CO_2$ vorhanden sind, fand ich es 0,5′ weiter nach kürzeren Wellen hin liegend: nämlich bei 30° 26′ (2,83 $\mu$). Von der Temperatur der Knallgasflamme bis zu 100° abwärts verschiebt sich demnach das Maximum um 5′. Das Spectrum der Knallgasflamme findet sich Fig. 6.

3. Abhängigkeit der Lage der Maxima von der Schichtdicke.

Hr. Ångström gibt an, dass die Lage der Absorptionsmaxima mit der Schichtdicke veränderlich sei. Es ist dies bei einer zum Maximum unsymmetrischen Absorption in der That möglich. Aber ich habe für die betrachteten Absorptionsstreifen niemals eine Abhängigkeit der Lage des Absorptionsmaximums von der Schichtdicke mit Sicherheit constatiren können. Ich habe anfangs Schichten von nur 2 bis 3 mm Dicke benutzt, indem ich die Gase durch die (kalte) Platinspirale vor dem Spalt aufsteigen liess; die $CO_2$ der Zimmerluft entspricht einer noch kleineren Dicke. Aber die Absorptionsminima lagen immer genau an gleicher Stelle (vgl. p. 33). Die Verschiebung des Maximums ist ferner bei der Emission nachgewiesen an Schichten von gleicher Dicke, deren Temperatur allein varirte. Ein Einfluss der Schichtdicke kann hiernach nicht in Betracht kommen.

**Die kurzwelligen Wasserdampfbanden und die Banden in Langley's Sonnenspectrum.**

Die Maxima des Wasserdampfes, welche bei kürzeren Wellen liegen, (1,83 $\mu$ und 1,4 $\mu$), und welche in der Knall-

gasflamme[1]) wieder erschienen sind (Fig. 6), finden sich in den Absorptionsspectren nicht. Es liegt das daran, weil hier das Spectrum des continuirlichen Grundes ausserordentlich steil nach kürzeren Wellen abfällt. Um sie zu erhalten, hätte diesem Spectrum durch Einschaltung von absorbirenden Substanzen für die betreffenden Stellen eine sanftere Steigerung gegeben werden müssen. Ich habe davon abgesehen, weil diese Maxima durch die Emission hinreichend constatirt sind. Von Interesse wäre ihre Darstellung vielleicht im Hinblick auf Langley's Sonnenspectrum; allein es kann auch so keinem Zweifel mehr unterliegen, dass die *sämmtlichen* Maxima der $CO_2$ und des Wasserdampfes im Sonnenspectrum als terrestrische Banden auftreten müssen. Da Langley's Banden $\Psi$, $\Omega$, $X$ und $Y$ etc. mit den von mir bestimmten Absorptionsstreifen innerhalb der Messungsfehler coincidiren, so wird man die bezeichneten Banden des Sonnenspectrums mit grosser Wahrscheinlichkeit auf den $CO_2$ und $H_2O$-Gehalt unserer Atmosphäre zurückführen können. Die Wellenlängen der Langley'schen Banden sind: $\Psi$ bei 1,4 $\mu$ entsprechend der Emission des $H_2O$ bei 1,4 $\mu$; $\Omega$ bei 1,83 $\mu$ entsprechend einem Emissionsstreifen des $H_2O$ bei 1,83 $\mu$; $X = 2,64\,\mu$ entsprechend $H_2O = 2,66\,\mu$; die Langley'sche Bande verbreiterte sich bei niederem Sonnenstand nach längeren Wellen. Die dann neu auftretende Bande bei 2,94 $\mu$ coincidirt mit dem Absorptionsmaximum des flüssigen Wassers, welches ich bei 2,92 $\mu$ liegend finde (vgl. p. 22); $Y = 4,6\,\mu$ entspricht der $CO_2$-Bande bei 4,63 $\mu$. Von 5 $\mu$ bis 11 $\mu$ ist das Langley'sche Sonnenspectrum unterbrochen. Hier liegen die starken Wasserdampfabsorptionen (Maxima bei 7,1 $\mu$ und 8,1 $\mu$).

### Die langwelligen Wasserdampfbanden in der Emission und Absorption.

Was die Maxima des $H_2O$-Dampfes bei langen Wellen betrifft, so stelle ich sie zusammen, wie sie sich bei der Absorption (100°) und bei der Emission (> 1000°) ergeben.

1) Die Wellenlängen sind hier 1,37 $\mu$ und 1,81 $\mu$.

Maximum I.

| Emission 1000°[1] | | Emission 500° | | Absorption 100° | |
|---|---|---|---|---|---|
| von 25° bis 27° 26′ | | von 24° 50 bis 27° 26′ | | von 24° 40 bis 27° 26′ | |
| | Intens. mm | | Intens. mm | | Intens. Proc. |
| 25° 9′ | 27 | 26° 9′ | 17 | 25° 8′ | 13 |
| 25° 20′ | 9 | 25° 20′ | 20 | 25° 19′ | 30 |
| 25° 36′ | 11,5 | 25° 35,5′ | 31 | 25° 34′ | 30 |
| 25° 48′ | 13,5 | 25° 49′ | 32,5 | 25° 46′ | 40 |
| 26° 5′ | 12 | 26° 10′ | 46 | 26° 0′<br>26° 15′ | 60<br>66 |
| 26° 24′ | 15 | 26° 24′ | 46 | 26° 28′ | 75 |
| 26° 45′ | 21 | 26° 49′ | 56 | 26° 45′ | 90 |
| 27° 0′ | 27 | 27° 4′ | 67 | 27° 5′ | 94 |

(Absorption 100°, 24° 40 bis 27° 26′: Einz. Maxima innerh. d. Hauptmaxima)

Maximum II.

| Emission 1000° | Emission 500° | Absorption 100° |
|---|---|---|
| von 27° 26′ bis 29° 10′<br>höchster Punkt 28° 23′ | von 27° 26′ bis 29° 15′<br>höchster Punkt 28° 13′ | von 27° 26′ bis 29° 15′<br>tiefste Stelle 27° 53′ |

Die Hauptemission deckt sich bei beiden Maximen mit der Hauptabsorption; aber von den kleineren Erhebungen der Emission correspondiren bei dem Maximum I einige nicht besonders mit den Minimen der betreffenden Absorption. Bei Maximum II vollends liegt die höchste Stelle der Emission um 30′ nach kürzeren Wellen gegen die tiefste Stelle der Absorption verschoben.

Die Stelle grösster Durchlässigkeit des $H_2O$-Dampfes 27° 26′ entspricht genau der Stelle geringster Emission des heissen Gases.

Es ist mir nun durch Ueberlegungen, die weiter unten gegeben werden, möglich geworden, Wasserdampf von nur 500° C zur Emission eines bei den langen Wellen verhältnissmässig intensiven Spectrums zu bringen. Dies Spectrum, über dessen Herstellung p. 34 die Rede ist, findet sich Fig. 10. Aus ihm sind die Daten geschöpft, welche unter „Emission 500°“ sich in obiger Zusammenstellung finden. Man sieht, dass die Uebereinstimmung dieser Emission mit der Absorption eine bessere ist, und dass da, wo zwischen der Emission bei 1000° und der Absorption grosse Differenzen auftreten, die Emission bei 500° das Bindeglied bildet.

1) Nach den Originalcurven revidirt.

Wir sehen so einige Erhebungen des Maximum I mit steigender Temperatur nach längeren Wellen rücken. Dagegen verschiebt sich die Intensität innerhalb des Maximum II stark im entgegengesetzten Sinne. Die höchste Stelle dieses Maximum liegt:

| | | |
|---|---|---|
| für die Knallgasflamme | bei | 28° 29′ |
| Bunsenbrenner | „ | 28° 26′ |
| $H_2O$ 1000° | „ | 28° 23′ |
| Gas 500° | „ | 28° 13′ |
| 100° | „ | 27° 53′ |
| 17°[1]) | „ | 27° 48′ |
| $H_2O$[2]) flüssig | „ | 27° 40′ |

**Schluss über die Veränderlichkeit der Lage der Maxima.**

Aus diesen Thatsachen folgt, dass diese langwellige Emission der Gase zwar für verschiedene Temperaturen immer ungefähr an derselben Stelle sich befindet, dass die Intensitätsmaxima aber ihre Lage verändern und zwar meistens so, dass die Maxima mit steigender Temperatur nach längeren Wellen rücken.

Zu den Beobachtungen Langley's über die Veränderlichkeit der Intensitätsverhältnisse, welche ich l. c. wiedergegeben habe, ist in neuester Zeit noch ein Beispiel hinzugekommen, welches vielleicht hierher gehört. Ångström[3]) findet die Absorption kalter gasförmiger HCl an ungefähr gleicher Stelle, aber ihr Maximum bei kürzeren Wellen, als das Maximum der Emission heisser HCl von Julius gefunden wurde, als er eine Clorwasserstoff-Flamme untersuchte. Die Differenz beträgt 2′. Ångström zweifelt, ob er sie den beiderseitigen Versuchsfehlern zuschreiben solle, oder ob diese Differenz durch eine Verschiedenheit der Schichtdicke entstanden sei. Ich glaube, dass, wenn diese Differenz besteht, sie *nur* durch die Temperaturdifferenz bedingt ist. Da sich aber bei Ångström's Absorptionsspectrum der $CO_2$ keine Differenz gegen Julius' Emissionsspectrum ergab, halte ich diese Differenz für HCl noch nicht für sicher constatirt. Um solche Differenzen zu constatiren, ist einheitliches Beobachtungsmaterial nöthig.

1) Absorptionsminimum des Wasserdampfes der Luft in dem continuirlichen Spectr. Fig. 2, Curve 1.

2) Vgl. p. 21.

3) K. Ångström, Ofvers. af K. Veteusk. Förh. **6.** p. 393. 1893.

**Ueber das Absorptionsspectrum des flüssigen Wassers.**

Julius hat die Absorption des flüssigen Wassers zu bestimmen gesucht. Da er aber eine zu dicke Wasserschicht dazu benutzte, ist sein Spectrum nicht besonders lehrreich ausgefallen und kann kaum seine Behauptung stützen, dass Wasser im flüssigen Zustande dieselben Schwingungsperioden absorbire, die Wasserdampf von hoher Temperatur (Julius schreibt: infolge des chemischen Processes)[1] aussendet. Seine Curve zeigt an der betreffenden Stelle nur einen geringen und wenig scharfen Knick. Bei etwas längeren Wellen absorbirte die Wasserschicht schon fast alles Licht.[2])

Um die Julius'sche Muthmaassung prüfen zu können, schien es mir demnach vor Allem nöthig, diese Absorption scharf darzustellen. Es zeigte sich, dass man dazu viel dünnere Wasserschichten anwenden muss. Ich habe mit Wasserschichten von etwa $^1/_{50}$ mm Dicke zufriedenstellende Resultate erhalten, während ich mit Wasserschichten, wie sie Julius anwandte, nicht viel bessere Resultate erhalten konnte.

Die Vorrichtung war die folgende: Zwei 0,05 mm dicke Glasplatten wurden aufeinander gelegt und vertical in einen niedrigen Trog mit Wasser so vor den Spalt gestellt, dass sich nur die Glasplatten mit der Wasserschicht vor dem Spalt befanden. Das Wasser zieht sich capillar in dem Raum zwischen den Platten in die Höhe und bildet die Schicht von ungefähr der bezeichneten Dicke. In dem Maasse, wie das Wasser zwischen den Platten verdunstete, stieg frisches Wasser aus dem Trog in die Höhe, sodass die Wasserschicht während des Versuches constant blieb. Als Energiequelle diente wieder der berusste Platinstreif von 400° C., der ca. 4 cm vor den Glasplättchen stand und diese nur sehr wenig erwärmte. Es wurde einmal die Curve bestimmt, die entstand, wenn diese Strahlung allein durch die zwei Glasplatten ging, ohne dass sich Wasser dazwischen befand: Fig. 7 Curve 1. Dann goss

1) Julius hat indessen nach brieflicher Mittheilung schon vor meiner Arbeit im wesentlichen die Ansicht von dieser Emission gehabt, welche ich auf Grund der früheren Arbeit vertrete.

2) Neuerdings erhielt Julius mit einer wässerigen NaCl-Lösung ein schärferes Spectrum, welches er als ein Wasserspectrum ansieht. Ich kann dazu nur bemerken, dass das NaCl ohne Einfluss sein kann, dass dies aber doch wohl eines Beweises bedarf.

schicht die Reflexionen an den inneren Wänd
geringer geworden sind. Von 29° 50′ an nacl
tritt eine mit der Wellenlänge zunehmend
sorption auf.

**Vergleich der Absorption des flüssigen und gas**

Das Wasser hat nach Curve 2 einen sel
tionsstreif, der von 29° 55′ bis 30° 40′ reich
mum bei 30° 23′ (2,92 $\mu$) hat, während das e
Wasserdampfes von 100° von 30° 18′ bis 30
sein Maximum bei 30° 31′ (2,66 $\mu$) hat. Das
gen Wassers beginnt also auf der Seite der k
gleicher Stelle, wie das des gasförmigen, end
geren Wellen. Ein Maximum bei 27° 40′ tritt
gen Wasser auf; für Wasserdampf von 10
27° 53′. Für längere Wellen war meine A
mehr brauchbar.

Bedenkt man, dass das Emissionsmaximu
flamme bei 30° 26′ liegt, so kann man wohl
flüssige Wasser die Schwingungsperioden abs
gasförmige emittirt oder absorbirt. Es absorb
dem noch solche, die den benachbarten läng
gehören, und zwar diese noch stärker, da d
maximum noch um 3′ weiter nach längeren W
das Emissionsmaximum der Knallgasflamme.

**Molecüle** des gasförmigen zu einem Molecularaggregat zusammengeballt sind.

Mein Resultat entspricht demjenigen von Ångström, dass bei Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff die Absorptionen des flüssigen Aggregatzustandes zwar an ungefähr gleicher Stelle liegen, wie die des gasförmigen, aber ihre Maxima im allgemeinen nicht ganz zusammenfallen. Der Schluss von Julius hat demnach nur bedingte Gültigkeit. Da sich ausserdem gezeigt hat, dass weder $CO_2$ noch $H_2O$ [1]) durch *eine einzige* Schwingungsperiode charakterisirt sind, wie Julius meint, so verliert ein solcher Schluss auch an Interesse.

Es sei noch bemerkt, dass Becquerel an nahe gleicher Stelle im flüssigen Wasser Banden fand, wo im Sonnenspectrum seine Banden $A'$, $A''$, $A'''$ liegen. Es ist hiernach wahrscheinich, dass auch die kurzwelligen Wassergasmaxima im flüssigen Wasser wieder an nahe gleicher Stelle vorhanden sind.

## Vergleichende Versuche über die Absorption und Emission bei höheren Temperaturen.

### Versuchsanordnung.

Ich wende mich nunmehr zu den Versuchen, welche den Zweck hatten, von einer und derselben, in gleichem Zustand befindlichen Gasmasse 1) die Emission, 2) die Absorption zu bestimmen. Zu dieser Studie benutzte ich die $CO_2$, die sowohl in der Emission, wie in der Absorption ein sehr scharfes Maximum ergeben hatte. Das kleine Absorptionsrohr von 7 cm Länge liess sich durch einen untergesetzten Bunsenbrenner bis zur dunklen Rothgluth erhitzen. Leitete man dann $CO_2$ durch, so nahm diese eine Temperatur von ca. 500° C. an, die man mit Hülfe eines geaichten Thermoelementes Platin/Platin-Rhodium [2]) messen konnte. Durch Aenderung der Flammenhöhe liess sie sich andererseits verändern. Bei den grossen Dimensionen der Gasschicht war die Befürchtung unbegründet, dass die Schmelzstelle des Thermoelementes die Temperatur des Gases nicht annimmt. Die Röhre liess sich so vor dem Spalt aufstellen, dass von dem dünnen Kupferverschluss am

1) Die langwelligen Emissionsmaxima des $H_2O$ können ebenso gut als Hauptmaxima des $H_2O$ angesehen werden, wie das bei 2,6 $\mu$, weil sie ebenso intensiv oder intensiver sind. Vgl. p. 34..

2) Vgl. Paschen, Wied. Ann. **48**. p. 272. 1893 u. **49**. p. 55. 1893.

hinteren Ende der Röhre nur geringe Strahlungen zum Bolometer gelangten. Das Spectrum dieser Strahlung allein findet sich Fig. 10 Curve 2 und bezieht sich auf das dunkelroth glühende Rohr, wenn kein Gas hindurchgeleitet wurde. Die Höhe dieser Emission wurde mit besserer Justirung der Röhre noch kleiner. Sie ist übrigens aus dem Verlaufe der $CO_2$-Emissionscurven vor und hinter dem Emissonsstreif zu ersehen. Die Flammengase des untergesetzten Bunsenbrenners strichen zu beiden Seiten der Röhre in die Höhe und gelangten nicht vor den Spalt.

Man erhielt bei dieser Anordnung sehr intensive und leidlich constante Emissionen des Gases. Setzte man den berussten Platinstreif dahinter, so konnte die Absorption untersucht werden. Die Untersuchung erstreckte sich auf vier verschiedene Temperaturen der $CO_2$. Bei jeder Temperatur war der Zustand der Gasmasse für die Emission und Absorption der gleiche. Bei zwei verschiedenen Temperaturen unterschieden sich aber diese Zustände durch die verschiedene Dichte des Gases. Die Versuche erstreckten sich auf Temperaturen zwischen 185° C. und 500° C. Die Dichte des Gases änderte sich dabei noch nicht ganz im Verhältniss 2 : 1. Wie wir oben gesehen, änderte sich die Absorption des Hauptmaximum der $CO_2$ nicht mehr bedeutend, wenn die 7 cm dicke Schicht um das 4,5fache vergrössert wurde. Aus den Versuchen, die ich jetzt beschreibe, wird hervorgehen, dass die Veränderung der Dichte der 7 cm dicken Schicht auf die Hälfte ebenfalls keine beträchtliche Aenderung in der Absorption und Emission hervorbringt. Oder: die Schicht $CO_2$ von 7 cm Dicke und vom Druck einer Atmosphäre verhält sich bezüglich der Emission und Absorption für Temperaturen bis 500° C. immer nahe wie eine unendlich dicke Schicht $CO_2$.

Es sei zu den Curven noch bemerkt, dass zur Eliminirung von systematischen Temperatur-etc.-Aenderungen abwechselnd die Emissions- und Absorptionscurve beobachtet wurde. Nur, wenn keine zu grossen Aenderungen eingetreten waren, ist die Messung berücksichtigt. An den Curven sind weiter die Temperaturen der $CO_2$ in °C. angeschrieben, auf welche sie sich beziehen. Diese Temperatur ist vor und nach der Durchmessung der betreffenden Curve beobachtet. Da das Thermo-

element jedesmal wieder entfernt werden musste, und da die Einrichtung nicht getroffen war, es immer wieder genau an die gleiche Stelle zu setzen, so fielen die verschiedenen Temperaturangaben etwas verschieden aus. Die Temperaturmessung erstreckte sich auf die heissesten Theile der im Rohr befindlichen $CO_2$. Diese befanden sich möglichst vorne vor dem Spalt.

**Resultate.**

Das continuirliche Spectrum und das der Absorption der $CO_2$ von Zimmertemperatur für diese Anordnung finden sich Fig. 2 Curve 1 und 2. Fig. 8 Curve 1—8 beziehen sich andererseits auf die Emission und Absorption von heisser $CO_2$. Curve 1 und 2 beziehen sich auf eine Temperatur von 185 resp. 180° C. Curve 3 und 4 auf 287° resp. 291°, Curve 5 und 6 auf 377°, Curve 7 und 8 auf 480° C. Der continuirliche Grund in den verschiedenen Absorptionscurven hat verschiedene Intensität, da der Platinstreif höhere Temperaturen annahm, wenn das heisse Gas an ihn heranströmte. Es kommt hieraut für meine Schlüsse nichts an.

Diese Curven sind fehlerhaft in mancher Beziehung. Zunächst ist die *Emission* getrübt durch die Absorption in der Zimmerluft und in verhältnissmässig dicken Schichten kühlerer $CO_2$, welche sich bei meiner Anordnung zwischen den vorzugsweise emittirenden heissesten Theilen und dem Spalt befanden. Hierdurch erscheinen (vergl. p. 16) die Emissionscurven zu niedrig und mit ihren Maximis zu weit nach längeren Wellen gerückt. Der letzte Punkt geht aus einem Vergleich dieser Emissionscuren, mit denen meiner früheren Arbeit hervor, wo der erwähnte Uebelstand wenigstens nicht in dem Grade vorhanden war, wie hier. Das Maximum der Curve 287° liegt hier bei 29° 24′, während es in meinen früheren Versuchen bei ca. 29° 26,5′ gefunden wurde. Das Maximum der $CO_2$ von 500° liegt hier bei 29° 21—22′, während es früher bei 24—25′ gefunden wurde, vgl. hierzu ferner p. 35, wo gezeigt wird, dass es hier ebenfalls bei 25′ erscheint, sobald die kühleren $CO_2$-Schichten nicht vorhanden sind.

Das Maximum der Emission ergab sich jetzt bei gleicher Temperatur um so weiter bei kürzeren Wellen, je näher die heissesten $CO_2$-Schichten in der Röhre dem Spalt lagen. Dies

konnte dadurch etwas variirt werden, dass der erwärmende Brenner unter der Röhre nicht in der Mitte darunter gesetzt wurde, sondern näher dem Spalt. Er befand sich aber bei den wiedergegebenen Curven immer an ungefähr derselben Stelle unter dem Ende der Röhre, welches dem Spalt zugekehrt war. Das hintere Ende der Röhre wurde dann also nicht so stark erhitzt.

Die *Verschiebung des Maximums mit veränderlicher Temperatur* geht aus diesen Curven wieder hervor. Es rückt von 22—24,5′; doch muss diese Verschiebung etwas zu stark ausgefallen sein, weil die eben besprochene Absorption für höhere Temperaturen wohl stärker zur Geltung kommen musste, als für niedere.

Die *Absorptionscurven* ferner sind insofern fehlerhaft, als sie sich eben nicht nur auf die $CO_2$-Schichten beziehen, welche die Hauptemission bewirken, sondern auch auf die Schichten kühlerer und kalter $CO_2$ vor und hinter den heissen Schichten und in der Zimmerluft.

### Discussion der Curven.

Aus den Curven ersieht man Folgendes: Je höher die Temperatur, und je höher die Emission, um so geringer ist das Absorptionsminimum.

Da der continuirliche Grund verschiedene Intensität hatte, gebe ich die *procentige* Absorption in folgender Zusammenstellung wieder:

| | Intensität | |
|---|---|---|
| Temp. °C. | der Emission in mm | der Absorption in Proc. |
| 17 | 0 | 89 |
| 183 | 17,5 | 77,5 |
| 290 | 60 | 68,6 |
| 377 | 118,7 | 36,7 |
| 480 | 261 | 19 |

Das Absorptionsminimum verschwindet bei 480°, wo die Emission die (punktirte) continuirliche Curve überragt, nicht. Wir müssen nach dem Vorhergehenden schliessen, und sehen es an der Lage des Absorptionsstreifes, dass es hier herrührt von kalten $CO_2$-Schichten.

Die beobachtete Absorptionscurve setzt sich offenbar aus zwei über einander gelagerten Spectren zusammen, die wir trennen können. Ueber die Energiecurve, welche der Strahlung entspricht, die in der gesammten $CO_2$-Masse, kalter, wie heisser, eine Absorption erfahren hat, lagert sich die Energiecurve der Emission der heissen Schichten $CO_2$, die wir besonders beobachtet haben. Nun sehen wir an den Absorptionscurven bis incl. derjenigen der Temperatur 377° C. auch nicht die mindeste Erhöhung, welche etwa der darüber gelagerten Emissionscurve entsprechen würde. Wir schliessen, dass von dem Spectrum des continuirlichen Grundes in der $CO_2$-Schicht immer ungefähr ebensoviel absorbirt ist, wie durch die Emission der heissen $CO_2$ hätte hinzukommen müssen. Die Strecken auf der Ordinate des Maximums der Emission von diesem Maximum bis zu der Absorptionscurve sind für alle Temperaturen nahe gleich [1]): d. h. die Absorption ist für alle Temperaturen nahe gleich und zwar wahrscheinlich eine nahezu vollständige, und der übrig bleibende Theil der Energiecurve (die eben bezeichnete Strecke) entspricht wahrscheinlich dem falschen Licht, welches auf den Bolometerstreif fällt (vgl. p. 9). Erst bei 480° C. steigt die Emission über die Curve des continuirlichen (punktirten) Untergrundes. Die Absorptionscurve erhebt sich hier ebenfalls, und zwar, wie leicht aus der Unreinheit des Spectrums erklärlich, etwas mehr, als die Emissionscurve. Der Grund ist offenbar auch hier falsches Licht, welches auf den Bolometerstreif fällt und hier beim continuirlichen Spectrum mehr beträgt, als beim $CO_2$-Maximum. Die Verbreiterung der Erhöhung der Absorptionscurve nach längeren Wellen entspricht zunehmendem falschen Lichte. Bei fehlerloser Anordnung müsste offenbar diejenige Energiemenge des continuirlichen Spectrums absorbirt werden, welche durch die Fläche der Emissionscurve unterhalb der Curve des continuirlichen Spectrums dargestellt ist. Diejenige Energie der Emissionscurve, welche durch ihre Fläche oberhalb der continuirlichen Curve dargestellt ist, muss einfach an dieser Stelle hinzuaddirt erscheinen. Ueber die Bedingungen, unter denen die Emission über die continuirliche Curve hinausragt, und über die Schlüsse,

1) Wegen der vielen Fehlerquellen ist diese Gleichheit nicht besonders ausgefallen.

die hieran zu knüpfen sind, soll sofort nachher die Rede sein. Vorher sei noch auf die Lage der Maxima der Emission und Absorption zu einander hingewiesen.

**Lage der Emissions- und Absorptionsmaxima zu einander.**

Emissionsmaximum und Absorptionsmaximum entsprechen bei niederer Temperatur nahe gleichen Temperaturen. Je höher die Temperatur der Emission wird, einer um so tieferen Temperatur entspricht nach den gegebenen Erörterungen der übrig bleibende Absorptionsstreif. Während das Maximum der Emission mit steigender Temperatur nach längeren Wellen rückt, verschiebt sich das der Absorption mit fallender Temperatur nach kürzeren Wellen (von 27 bis 28′). Die bezeichneten Maxima entfernen sich mit steigender Temperatur des Röhreninhaltes voneinander, bis bei 480° sogar ein Absorptionsspectrum entsteht, in welchem eine heisse (helle) Bande bei 29° 20′ und eine kühle Bande bei 29° 28′ vorhanden ist. Es ist dies wohl der augenfälligste Beweis, der aus meinem Beobachtungsmaterial für meine Behauptung zu erbringen ist, dass kalte $CO_2$ schnellere Aetherschwingungen auslöst, als heisse.

**Folgerungen aus dem Kirchhoff'schen Gesetz bez. der Intensitäten der Emission des Gases und eines schwarzen Körpers.**

Es fragt sich nun, bei welcher Temperatur die Emission heisser $CO_2$ die Energiecurve des Russes von bestimmter Temperatur gerade berührt. Die Einrichtung war nicht so getroffen, dass ich die Temperatur des berussten Platinstreifs, der zu diesen Versuchen gedient hatte, bestimmen konnte. Eine einfache Anwendung des Kirchhoff'schen Satzes ergiebt indessen die Antwort auf diese Frage.

Wir haben eben Gründe dafür kennen gelernt, dass sich die betrachtete $CO_2$-Schicht für die Wellenlänge ihres Hauptabsorptionsmaximums fast wie eine unendlich dicke Schicht $CO_2$ verhält, d. h. dass ihr Absorptionsvermögen für diese Wellenlänge nahe gleich 1 ist. Dann muss nach Kirchhoff's Satze offenbar für diese Wellenlänge die Intensität ihrer Emission gleich sein der Intensität der Strahlung eines absolut schwarzen Körpers für dieselbe Wellenlänge und Temperatur. Dies habe ich durch einige Versuche geprüft.

**Versuchsanordnung.**

Das vierfache Platinblech[1]), welches ich in einer früheren Arbeit benutzt hatte, um das Stefan'sche Gesetz für die Gesammtemission zu prüfen, und dessen Temperatur sich auf thermoelectrischem Wege ergab, wurde berusst und möglichst genau an die Stelle gesetzt, wo sich der vordere Spalt der Absorptionsröhre befunden hatte. Der Platinstreif hatte ungefähr die Breite dieses Spaltes, die ungefähr genügte, um das Prisma ganz mit der Strahlung zu bedecken. Das Prisma wurde also von der Strahlung dieses Russstreifens ungefähr im gleichen Masse bedeckt, wie vorher von der Strahlung des Gases. Man nahm nun die Spectren des Russes in der Nähe des Absorptionsstreifens für verschiedene Temperaturen zwischen 100 und 500° C. auf und zwar so, dass es möglich war, die Absorptionslücke, die vom $CO_2$-Gehalt der Luft herrührt, auszufüllen. Ebenso beobachtete man noch eine Reihe von Emissionscurven der $CO_2$ in der oben beschriebenen Weise. Diese beiden Arten von Curven gebe ich hier der Kürze wegen nicht wieder. Man interpolirte nun aus den Russcurven die Intensitäten für die den $CO_2$-Maximen entsprechenden Wellenlängen und trug sie als Function der Temperaturen auf. Ebenso zeichnete man eine Curve für die Intensität der $CO_2$-Emission in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur. Bei den Emissionscurven der $CO_2$ wurde die Intensität des continuirlichen Untergrundes nicht in Abzug gebracht, weil diese vorzugsweise von dem hinteren Kupferverschluss herrührte und nach dem Vorhergehenden im Gase wieder absorbirt wurde.

**Resultat dieser Versuche.**

Die zwei Curven finden sich Fig. 9 mit den berechneten Punkten. Curve 1 ⊙ . . . ⊙ entspricht dem $CO_2$-Maximum Curve 2 ·—· der entsprechenden Wellenlänge des Russspectrums. Die Curve, welche die Abhängigkeit der Intensität des $CO_2$-Maximum von der Temperatur darstellt, liegt unterhalb derjenigen, welche die Intensität derselben Wellenlänge des Russspectrums darstellt. Es war auch gar nicht anders zu erwarten. Denn 1. verhält sich die 7 cm dicke $CO_2$-Schicht

1) F. Paschen, Wied. Ann. **49**. p. 50. 1893.

noch nicht völlig wie eine unendlich dicke Schicht. 2. ist bei der Russcurve die an dieser Stelle liegende Absorption der Zimmerluft eliminirt, während bei der $CO_2$-Curve nicht nur diese, sondern noch wahrscheinlich erhebliche Absorptionen vorhanden waren, die von kälteren $CO_2$-Schichten herrührten, die sich zwischen dem heissen emittirenden Gase und dem Spalt befanden. Hierdurch musste die Intensität zu gering erscheinen. 3. fiel bei dem continuirlichen Spectrum der Russcurven an der fraglichen Spectralstelle mehr Licht von benachbarten Wellenlängen auf den Bolometerstreif, als bei der steil zu beiden Seiten abfallenden Emissionscurve der $CO_2$. Die Russcurve musste also auch aus diesem Grunde zu hoch erhalten werden. Bei der verhältnissmässig rohen Anordnung meiner Versuche war wohl eine bessere Uebereinstimmung mit der Folgerung aus dem Kirchhoff'schen Satze kaum zu erwarten.

### Schlüsse aus diesen Versuchen bez. der Abhängigkeit der Intensität der Banden von der Temperatur.

Wir schliessen nicht nur, dass bei gleicher Temperatur der $CO_2$ und des Russes die Intensität der Emissionscurve der 7 cm dicken $CO_2$-Schicht sich der Intensität der entsprechenden Spectralstelle des Russes nähert, sondern weiter, dass das Gesetz, welches die Abhängigkeit dieser Emission von der Temperatur regelt, für die 7 cm dicke $CO_2$-Schicht ungefähr dasselbe ist, wie für die gleiche Wellenlänge des Russspectrums. Auch dies Letztere ergiebt sich unmittelbar aus Kirchhoff's Satze. Diese letzte Folgerung ist bemerkenswerth im Hinblick auf die Versuche, die Temperatur der Sonne aus Versuchen über die Gesammtstrahlung zu extrapoliren. Selbst wenn die Sonne ein gasförmiger Körper ist, wird es bei den grossen Dimensionen derselben ohne weiteres erlaubt sein, die Strahlungsgesetze, die für feste Körper aufgestellt sind, auf ihre Strahlung anzuwenden.

### Schlüsse bez. der Intensitätsverhältnisse der Linien im Spectrum eines Gases von unendlicher Schichtdicke.

Merkwürdig ist bei dieser $CO_2$-Emission der Umstand, dass bereits so dünne Schichten $CO_2$ sich für diesen Emissionsstreif wie unendlich dicke Schichten verhalten. Für den anderen

Absorptionsstreif der $CO_2$ und die des Wasserdampfes ist dies nicht der Fall, wie oben p. 11 auseinandergesetzt ist. Bei ihnen nahm die Absorption noch beträchtlich zu, wenn man die Dicke der Schicht von 7 cm auf 33 cm steigerte. Da es für jeden dieser Absorptionsstreifen aber offenbar eine mehr oder weniger dicke Schicht geben muss, welche hier ebenfalls alles Licht auslöscht, und für welche die Emission an Intensität der eines schwarzen Körpers von gleicher Temperatur für die gleiche Wellenlänge gleich kommt, so folgt das Resultat, dass die Emissionslinien oder -Banden des Spectrums einer unendlich dicken Gasschicht ihrer Intensität nach ein einfaches Gesetz befolgen. Die Intentsitätsmaxima dieser Linien berühren alle die Energiecurve des Russes, der gleiche Temperatur hat, wie das Gas. In praxi wird dazu nicht eine unendlich dicke Schicht nöthig sein; bei den Gasen $H_2O$ und $CO_2$ genügt z. B. sicher eine Schicht von einem oder wenigen Metern. Dieser, Satz[1]) ist sicher soweit richtig, wie das Kirchhoff'sche Gesetz, da er ja nur eine einfache Folgerung desselben ist. Er gilt für jede Temperaturemission.

**Ueber die Folgerungen, welche Zöllner und Wüllner aus dem Kirchhoff'schen Gesetz gezogen haben.**

Es fragt sich indessen, ob die Linien einer dünnen Gasschicht noch als Linien vorhanden sind, wenn die Schicht unendlich dick wird. Diese Frage ist nach dem, was man bisher über die Absorption weiss, nicht zu beantworten. Sind doch Zöllner und Wüllner zu dem Schlusse gelangt, dass ein Gas bei unendlich grosser Schichtdicke ein continuirliches Spectrum aussende. Das continuirliche Spectrum soll durch Verbreitung der Linien mit wachsender Schichtdicke entstehen.

Die Schlussweise von Zöllner und Wüllner[2]) beruht auf folgender Annahme: Für alle Körper, welche wir kennen, ist das Absorptionsvermögen für irgend eine Wellenlänge nie gleich 0. Daraus folgt natürlich, dass eine unendlich dicke

1) Kövesligethy, Grundzüge einer theor. Spectralan. p. 204, Halle 1890, stellt eine ähnliche Beziehung zwischen den Intensitäten der characteristischen Linien eines Gasspectrums und dem continuirlichen Spectrum auf, welches gleichzeitig mit den Linien erscheint.

2) Vgl. H. Kayser, Spectralanalyse. Berlin 1883. p. 149—152; Zöllner, Pogg. Ann. **142.** p. 88. 1871; Wüllner, Wied. Ann. **8.** p. 590. 1879.

Schicht aller Körper für jede Wellenlänge alles Licht, was durch sie geht, absorbirt, mithin in der Emission das Spectrum des absolut schwarzen Körpers gleicher Temperatur aussendet d. h. ein continuirliches.

Es ist bisher nicht gelungen, den Vordersatz dieser Schlussfolgerung zu prüfen. Ich habe versucht, diese Lücke auszufüllen, soweit es meine Apparate gestatteten.

**Die Absoprtion der $CO_2$ für Wellenlängen, bei denen ihre Maxima nicht liegen, ist Null.**

Es genügt offenbar, im Spectrum eine Stelle zu finden, wo die $CO_2$ in grossen Schichten nichts absorbirt, um die Wüllner'sche Folgerung mit Sicherheit widerlegt zu haben. Solche Stellen im $CO_2$-Spectrum zu finden, ist ausserordentlich leicht. Das ganze Spectrum mit Ausnahme der nächsten Umgebung der bezeichneten Emissionsmaxima hat die verlangte Eigenschaft. Zum Beweise will ich 3 Messungen hier mittheilen. Es befand sich die 33 cm lange Absoptionsröhre vor dem Spalt, und dahinter eine kleine Glühlampe[1]), die von Accumulatoren gespeist wurde. Durch die Absorptionsröhre liess sich, ohne dass sonst etwas geändert wurde, $CO_2$ oder Luft blasen. Man beobachtete unmittelbar hinter einander den Bolometer-Ausschlag für irgend eine Wellenlänge 1. bei Luft-, 2. bei $CO_2$-, 3. nochmals bei Luft-Füllung.

Es ergaben sich bei einer Minimalablenkung von 31° 2,2′ (Maximum der Glühlampenstrahlungscurve) folgende Galvanometerausschläge, von denen jeder das Mittel aus 6 Einzelausschlägen war und einen wahrscheinlichen Fehler von ca. 0,15 mm hatte. Absorptionsrohr gefüllt

mit Luft 408,9 mm, Mittel für Luft:
„ $CO_2$ 407,3 „ 407,4 mm.
„ Luft 405,9 mm.

Da hier eine zwar constante, aber beträchtliche Abnahme der Ausschläge vorhanden war, habe ich noch weitere Reihen beobachtet. Die Spectralstelle war bei 31° 0,1′

mit Luft 341,5, Mittel für Luft:
„ $CO_2$ 341,85, 341,95
„ Luft 342,4.

1) Der berusste Platinstreif kühlt sich ab, wenn das Gas aus der Röhre gegen ihn strömt, daher ist hier die Glühlampe benutzt.

Ein anderer Versuch ergab für dieselbe Spectralstelle zu anderer Zeit:

mit $CO_2$ 341,85 Mittel für $CO_2$:
„ Luft 341,55 341,39.
„ $CO_2$ 340,93.

Die Ausschläge für Luftfüllung stimmen in den 3 Reihen bis auf 0,1—0,16 mm mit denen für $CO_2$-Füllung überein, d. h. innerhalb der Messungsfehler. Aus den Zahlen geht hervor, dass $CO_2$ von 33 cm Dicke, welche alles Licht von der Spectralstelle $\delta = 29^0 28'$ absorbirt, solches von der Wellenlänge bei $\delta = 31^0 2{,}2'$ oder $0{,}1'$ sicher nicht um mehr als 1/4000 seiner Intensität vermindert, d. h. bis auf diesen Betrag absorbiren 33 cm Zimmerluft und $CO_2$ an diesen Stellen gleich. Es muss als unwahrscheinlich bezeichnet werden, dass solche Absorptionen, wenn sie vorhanden wären, gleich sind[1]); wahrscheinlicher ist, dass beide 0 sind.

Berechnen wir hiernach eine untere Grenze der Dicke der $CO_2$-Schicht, die nöthig wäre, um an diesen Stellen 90 Proc. zu absorbiren, indem wir annehmen, dass 1/4000 der Intensität bei 33 cm Schichtdicke absorbirt werden, so ergiebt sich für die Schichtdicke $x \,.\, 33$ cm offenbar die Absorption:

$$1 - \left(1 - \frac{1}{4000}\right)^x$$

des durchtretenden Lichtes. Diese soll gleich 0,9 sein. Es berechnet sich daraus $x = 9174$ und als Schichtdicke 3,0275 km, oder das $302750/7 = 4250$fache derjenigen Schicht, welche für die Spectralstelle $29^0\ 28'$ mindestens dieselbe Absorption ergiebt. Könnte man die Genauigkeit der Intensitätsmessung noch erheblich steigern, so ist wohl nicht zu zweifeln, dass sich die so berechnete Schichtdicke entsprechend vergrössern würde; d. h. dass die Absorption der $CO_2$ für diese Spectralstelle 0 ist.

### Die Absorptionsstreifen der Gase verbreitern sich nicht mit der Schichtdicke.

Die Thatsache, dass die $CO_2$ an Spectralstellen, wo ihre Absorptionsstreifen nicht liegen, eine Absorption ausübt, die

1) In Folge der Feuchtigkeit der Luft können hier indessen doch geringe und beidemale gleiche Absorptionen vorhanden gewesen sein.

innerhalb der Beobachtungsfehler 0 ist, steht im Einklang mit derjenigen, dass sich die Breite des fraglichen Absoptionsstreifens mit wachsender Schichtdicke nicht vergrössert. Dies geht aus folgender Zusammenstellung hervor: Nehmen wir als obere Grenze an, dass 0,1 Proc. $CO_2$ in der Zimmerluft enthalten sind, so entsprechen die 80 cm Zimmerluft, welche die Strahlung der Curve 1 Fig. 2 zu durchsetzen hatte, einer Schichtdicke von $80/1000 = 0{,}08$ cm $CO_2$ von Atmosphärendruck.

Breite und Tiefe des Absorptionsstreifens kalter $CO_2$ bei 29° 28′ bei verschiedener Schichtdicke.

| Schichtdicke in mm | Breite | | Absorption im Maximum |
|---|---|---|---|
| 0,8 [2]) | von 29° 15′ bis | 29° 40′ | 26—32 Proc. |
| 3 [1]) | 12′ | 40′ | 55 Proc. |
| 70 | 12′ | 40′ | 87—89 Proc. |
| 330 | 12′ | 40′ | 90 Proc. |

Das Maximum lag für diese verschiedenen Schichtdicken immer bei 29° 28,2′ (vgl. p. 17).

Für die Linienspectra folgt aus dem Vorstehenden, dass mit wachsender Dicke der Gasschichten in der Emission nur die Linien heller werden, aber sich i. A. nicht über das ganze Spectrum verbreitern können. Man mag so viele Bunsenflammen hintereinander stellen, wie man will, man wird nie einen breiteren oder höheren Emissionsstreifen bei 4,8 $\mu$ erhalten, als ihn eine einzige, einige Decimeter dicke Flamme erzeugt.

Analog können die Absorptionslinien nur dunkler werden, aber sich nicht über das ganze Spectrum verbreitern. Die Absorptionslinien der gewiss sehr dicken Sonnenathmosphäre erscheinen uns ebenso schmal, wie die Emissionslinien dünner Gasschichten, welche wir im Laboratorium untersuchen. Was hier über die Schicht*dicke* gesagt ist, gilt natürlich i. A. nicht ohne Weiteres für die Gas*dichte* [2]).

---

1) Strom aus einer Platinröhre von 2 mm innerem Durchmesser.

2) Vgl. H. Kayser, Wied. Ann. **42.** p. 310. 1891. Die $CO_2$ der Zimmerluft steht unter einem Partialdruck von ca. $^1/_{1000}$ Atm. Es mag dies der Grund sein, weshalb die Breite des Absorptionsstreifens für sie ein wenig schmaler war.

**Folgerung aus den bisherigen Erörterungen bez. der Emission des Wasserdampfes bei 500°. Darstellung dieser Emission.**

Im Anschlusse an die Schlüsse über die Intensitätsverhältnisse der Linien einer unendlich dicken Gasschicht möchte ich noch einen Versuch besprechen, bei dem sich ihre Richtigkeit zeigte. Die langwelligen Emissionsmaxima des $H_2O$-Dampfes ergaben sich bei dem 3 mm dicken, 1000° heissen $H_2O$-Dampfstrom, den ich in meiner früheren Arbeit herstellte, im Verhältniss zu dem Maximum bei 2,7 $\mu$ ausserordentlich klein, während sie in der Absorption sogar noch stärker waren. Das Spectrum eines festen Körpers von 1000° hat bei 2,7 $\mu$ eine viel grössere Energie, als bei 8 $\mu$. Weiter zeigte sich, dass die Tiefe dieser Absorptionen mit wachsender Schichtdicke noch zunahm und zwar mehr bei dem Maximum 2,7 $\mu$, als bei den lang welligen $H_2O$-Absorptionen. Es war demnach zu erwarten, dass man die $H_2O$-Emission bei dickeren Schichten viel stärker erhalten müsste, und dass z. B. bei einer 7 cm dicken Schicht die Emission der lang welligen $H_2O$-Maxima schon an Höhe der eines gleich temperirten schwarzen Körpers nahe kommen musste.

In analoger Weise, wie früher für die Untersuchungen der Emission dickerer $CO_2$-Schichten, erhitzte ich die 7 cm lange Absorptionsröhre auf ca. 500 °C, leitete Wasserdampf ein und nahm dann sein Spectrum auf. Es findet sich in Fig. 10 Curve 1. Curve 2 stellt die Emission des Rohres dar, wenn kein Gas hineingeleitet wurde: also das Spectrum der Energie, die vorzugsweise von den hinteren Flächen des Rohres herkam.

Wir sehen unsere Erwartung erfüllt. Das Maximum bei 30° 28′ ist 139 mm hoch, während es bei einem 500° heissen und 3 mm dicken $H_2O$-Strome höchstens cet. par. 20 mm hoch wurde. Die langwelligen Emissionsmaxima aber erreichen die Höhe von 66 resp. 87 mm, sind also halb so hoch, wie das erste Maximum, während sie bei dem 3 mm breiten 1000° heissen $H_2O$-Strom ca. 6 mal geringere Intensität, als dieses haben. Die Höhe dieser Maxima ist ferner nahe gleich der des Spectrum von 500° heissem Russ bei gleicher Wellenlänge. Bei 28° 13′, wo das $H_2O$-Dampfspectrum die Inten-

sität 87 mm hat, erzeugt Russ von 500° cet. par. einen Galvanometerausschlag von ca. 110 mm.[1]) Vgl. p. 29.

Bei 29° 25′ erscheint das $CO_2$-Maximum, während es bei der Füllung des Rohres mit $CO_2$ und gleicher Temperatur des Rohres bei 29° 21′—22′ erschien, je nachdem mehr oder weniger dicke kühlere Schichten zwischen der heissesten Schicht und dem Spalt sich befinden. Bei der $H_2O$-Füllung fehlt die einseitige Absorption, weil die kühleren $CO_2$-Schichten dort fehlen. Für den $CO_2$-Strom von 3 mm Dicke und 500° C. lag das Maximum ebenfalls bei ca. 29° 25′ vgl. p. 25.

### Die Absorption des Sauerstoffes und Stickstoffes.

Für Luft und Sauerstoff habe ich mich vergebens bemüht, Absorptionslinien zu erhalten. Dies befindet sich im Einklang mit dem Scheitern der Versuche, bei ihrer Erhitzung eine Emission zu erhalten.

Es ist aber nach dem Vorhergehenden auch gar nicht zu erwarten, dass solche Versuche Erfolg haben, wenn diese Gase Emissionen besitzen, die sich denjenigen von $CO_2$ und $H_2O$ ähnlich verhalten: 1) bei der Emission nicht, weil im Spectralapparate dicke Schichten dieser Gase vorhanden sind; haben sie ähnliche Banden, wie $CO_2$ und $H_2O$, so müssen diese in diesen Schichten wieder absorbirt werden, sodass man von ihnen nichts mehr wahrnehmen kann.

2. Bei der Absorption erhält man nichts, weil in den dicken Gasschichten des Spectralapparates möglicherweise schon soviel absorbirt wird, dass das Hinzufügen von einer oder mehreren solchen Schichten nichts Merkliches mehr ausmacht.

Allein wir müssen diese Muthmaassungen sofort einschränken: denn im Spectrum eines festen Körpers habe ich ausser den $CO_2$- und $H_2O$-Absorptionen keine weiteren Absorptionsstreifen mit Sicherheit entdecken können. Und doch müssten sie sich wie der $CO_2$-Gehalt und der $H_2O$-Gehalt der Zimmerluft in diesem Spectrum documentiren.[2]

---

1) Bei $\delta = 27° 4'$ sind diese Intensitäten für $H_2O$ 66, für Russ ca. 80; bei $\delta = 30° 28'$ dagegen für $H_2O$ 139 für Russ 320 mm.

2) Die Absorptionslinien des *N* und *O* sind also, wenn sie existiren, jedenfalls cet. par. viel schwächer, als die der $CO_2$ und des $H_2O$. Für die Banden *A* und *B* des Sauerstoffspectrums ist dies bekannt.

Ich muss daher meine Ansicht, die ich in meiner früheren Arbeit aussprach, dass auch diese Gase durch genügend hohe Temperatur, dicke Schichten etc. zur Emission zu bringen sein müssten, dahin modificiren, dass man ohne *erhebliche* Steigerung der Temperatur resp. der Schichtdicke schwerlich etwas erreichen wird.

**Erklärung der Figuren.**

Fig. 1: Die Form der Absorptionsröhren p. 3.

Fig. 2 Curve 1: Spectrum eines berussten Platinstreifes von ca. 450° C., dessen Strahlung insgesammt 83 cm Zimmerluft durchsetzt hat p. 4. Curve 2: Spectrum derselben Energiequelle von etwas geringerer Temperatur, wenn eine ca. 7 cm lange Kohlensäureschicht eingeschaltet wird p. 8. Curve 3: Spectrum eines Eisenbleches von ca. 400° C., welches durch eine ca. 7 cm dicke Schicht Wasserdampf von 100° C. strahlt p. 11.

Fig. 3: wie Fig. 2 Curve 3, nur ist die Wasserdampfschicht hier 33 cm dick p. 11.

Fig. 4: dient zum Nachweiss, dass bei 30° 30′ auch ein $CO_2$-Maximum vorhanden ist p. 12.

| | | |
|---|---|---|
| Berusstes Platinblech. Mit Glas und Fluorit geschlossene Röhre von 133,5 mm Länge. | Curve 1: evacuirte Röhre.<br>„ 2: mit trockner $CO_2$ gefüllte Röhre. | |
| Nicht berusstes Platinblech von 500—600° C. Offenes 7 cm langes Absorptionsrohr. | „ 3: Wasserdampf von 100°<br>„ 4: ungetrocknete $CO_2$ | in der Röhre. |

Fig. 5 Curve 1: Emission der $CO_2$ im Bunsenbrenner bei 29° 10′—40′. Curve 2: dieselbe Strahlung durch eine 7 cm dicke Schicht $CO_0$ ge sichtet p. 25.

Fig. 6: Emission der Knallgas- (Wasserstoff-Sauerstoff)-Flamme p. 16.

Fig. 7 Curve 1: berusstes Platinblech strahlt durch 2 Glasplatten von je 0,05 mm Dicke. Curve 2: dasselbe, aber zwischen den Glasplatten eine Schicht flüssigen Wassers von ca. $^1/_{50}$ mm Dicke p. 20.

Fig. 8: $CO_2$ im 7 cm langen, offenen Absorptionsrohr, welches erhitzt wird. Die Curven mit ungeraden Nummern sind die der Emission dieser $CO_2$. Diejenigen senkrecht darüber mit geraden Nummern sind die entsprechenden Absorptionscurven, welche entstehen, wenn die Strahlung eines berussten ca. 400—500° C. heissen Platinstreifes durch die heisse $CO_2$-Schicht auf den Spalt fällt. An den Curven sind die Temperaturen der $CO_2$ angeschrieben. Die Temperatur des Platinstreifes variirte etwas. Die Curven sind so dargestellt, wie sie beobachtet sind p. 23.

Fig. 9: Die Abhängigkeit der Intensität von der Temperatur. Curve 1: des $CO_2$-Maximums, welches von einer 7 cm dicken $CO_2$-Schicht emittirt wird. Curve 2: der dem $CO_2$-Maximum entsprechenden Wellenlänge des Spectrums eines berussten Platinstreifes p. 28.

Fig. 10 Curve 1: Emission einer Wasserdampfschicht von 7 cm Länge

**aber einer Temperatur von 500° C. Curve 2: Spectrum der Röhre, in der der Wasserdampf der Curve 1 sich befand, wenn kein Dampf oder Gas eingeleitet wurde p. 34**

**Zusammenfassung der Resultate.**

Die Absorptionsstreifen von Kohlensäure von Zimmertemperatur und 100° heissem Wasserdampf liegen in denselben Spectralbereichen, wie die entsprechenden Emissionsstreifen bei höherer Temperatur dieser Gase.

Das Intensitätsmaximum der meisten dieser Streifen verschiebt sich, und zwar i. A. mit wachsender Temperatur nach längeren Wellen; doch findet sich für ein Wasserdampfmaximum eine starke Verschiebung im entgegengesetzten Sinne.

Die $CO_2$ hat ausser dem starken Maximum noch ein schwächeres, welches in grösster Nähe eines Wasserdampfmaximum liegt.

Die Intensität der Absorptionsstreifen dieser Gase ist sehr gross. Für den Haupt-$CO_2$-Streifen löscht bereits eine 7 cm dicke Schicht $CO_2$ fast alles Licht der betreffenden Wellenlänge aus.

Schon die $CO_2$— und $H_2O$— Mengen, die in einer 83 cm dicken Schicht Zimmerluft enthalten sind, genügen, um die Absorbtionsstreifen scharf zum Vorschein zu bringen.

Diese, bisher nicht beachtete Thatsache ist eine Quelle von Fehlern für frühere Arbeiten gewesen: so z. B. für Ångström's Bestimmung der Absorption der $CO_2$; wahrscheinlich auch für die Bestimmung der Dispersionscurve des Flussspathes von Rubens und Snow; ferner für die Versuche, die Abhängigkeit der Gesammtemission eines festen Körpers von der Temperatur zu bestimmen.

Die dargestellten Absorptionen der $CO_2$ und $H_2O$ finden sich alle in Langley's Sonnenspectrum als terrestrische Banden. Aus dem Vergleich der von mir dargestellten Absorptionen der $CO_2$ mit denjenigen von Ångström folgt, dass die von mir benutzte Anordnung (Hohlspiegel) ein ca. fünfmal reineres Spectrum liefert, als die von Ångström (Linsen) benutzte. Seine entsprechenden Absorptionscoefficienten müssen mindestens verdoppelt werden.

Die Hauptemissionsmaxima der Gase erscheinen wegen der Verschiebung mit der Temperatur und wegen des Vor-

handenseins von kühleren Gasschichten zwischen dem heissen Gas und dem Bolometerstreif etwas zu niedrig und etwas zu weit nach längeren Wellen gerückt.

Ein Haupt-Absorptionsstreif des flüssigen Wassers entspricht einem Haupt-Absorptions- und Emissionsstreif des gasförmigen. Aber die Absorption des flüssigen Wassers reicht weiter nach längeren Wellen.

Eine $CO_2$-Schicht von 7 cm Dicke und Atmosphärendruck verhält sich in der Emission und Absorption ihres Hauptmaximums für Temperaturen zwischen 17° und 500° C fast wie eine unendlich dicke Gasschicht. Die Emissionsbande erreicht fast die Höhe der Russcurve gleicher Temperatur. Die Abhängigkeit der Intensität von der Temperatur ist die gleiche, wie bei der betreffenden Wellenlänge eines schwarzen Körpers.

Die $CO_2$ absorbirt in einer Schicht von 33 cm an Spectralstellen, an welchen ihre Streifen nicht liegen, innerhalb meiner Fehlergrenzen (1,5 / 4000 der durchfallenden Energie) nichts.

Der Hauptabsorptionsstreif der $CO_2$ verbreitert sich nicht mit wachsender Schichtdicke.

Daher ist die Zöllner-Wüllner'sche Anschauung, dass die Emission der Gase mit wachsender Schichtdicke ein continuirliches Spectrum ergiebt, unrichtig.

Vielmehr werden nach Kirchhoff's Gesetz die Emissionslinien des Gases mit wachsender Schichtdicke nur heller, bis sie die Intensität der betreffenden Stelle des Spectrums eines „absolut schwarzen" Körpers gleicher Temperatur erreichen. Dies gilt nur unter der Voraussetzung der Gültigkeit des Kirchhoff'schen Gesetzes, also für jede „Temperaturemission". Die vorstehenden Ueberlegungen geben zur Darstellung eines intensiven Spectrums von nur 500° heissem Wasserdampfe Veranlassung.

Für Sauerstoff und Stickstoff in Schichten von einigen Decimetern Dicke und unter Atmosphärendruck sind keine Absorptionsstreifen erhalten.

Hannover, November 1893.

## 2. *Notiz über die Gültigkeit des Kirchhoff'schen Gesetzes von der Emission; von F. Paschen.*

---

Das Kirchhoff'sche Gesetz $E = e A$ bedeutet, dass das Emissionsvermögen $E$ einer Materie gleich dem Emissionsvermögen $e$ eines absolut schwarzen Körpers von gleicher Temperatur multiplicirt mit dem Absorptionsvermögen $A$ der betrachteten Materie ist. Alle drei Grössen $E$, $e$, $A$ beziehen sich auf die gleiche Wellenlänge.

Man hat früher den Parallelismus zwischen der Emission und Absorption als Beweis für die Gültigkeit des Kirchhoff'schen Gesetzes angeführt. Aber dieser Parallelismus ist nicht eine nothwendige Bedingung für seine Gültigkeit, sondern lässt sich aus der Resonanz ableiten, also unabhängig vom Kirchhoff'schen Gesetze, etwa wie es von Stokes geschehen ist.

Ich habe nun kürzlich[1]) aus dem Kirchhoff'schen Satze eine einfache Eigenschaft der Intensitäten der Linien eines Gasspectrum abgeleitet: die Emissionslinien einer unendlich dicken Gasschicht müssen gleiche Intensität haben, wie das continuirliche Spectrum eines absolut schwarzen Körpers gleicher Temperatur für dieselbe Wellenlänge. Dieser Satz muss richtig sein, solange das Kirchhoff'sche Gesetz Gültigkeit hat. Andererseits muss die Gültigkeit des Kirchhoff'schen Gesetzes bestritten werden, wenn der genannte Satz nicht gilt.

Das Kirchhoff'sche Gesetz ist abgeleitet aus der Annahme, dass die Emission, sowohl des Gases, wie des schwarzen Körpers, durch die Wellenlänge und die Temperatur vollständig bestimmt sei, also bei gleicher Wellenlänge nur allein von der Temperatur abhängt. Mithin muss der obige Satz für jede Emission gelten, die durch die Temperatur allein bedingt ist. Umgekehrt bedeutet seine Gültigkeit auch, dass man es sehr wahrscheinlich mit einer *reinen* Temperaturstrahlung zu thun hat. So folgt aus den l. c. p. 28 erörterten Versuchen, dass die Kohlensäureemission eine Temperaturstrahlung ist.

---

1) F. Paschen, Vorhergehender Aufsatz p. 28.

Von dem obigen Satze können nun in zweifacher Hinsicht Abweichungen angenommen werden.

Man kann sich erstens den Fall vorstellen, dass die Intensität der Linien trotz unendlicher Schichtdicke kleiner sei, als die der entsprechenden Wellenlänge des Spectrum des absolut schwarzen Körpers. Dass dieser Fall möglich ist, dafür sind keine Thatsachen bekannt.

Zweitens kann eine Gaslinie eine grössere Intensität haben, als das Spectrum des schwarzen Körpers für dieselbe Wellenlänge. Das Leuchten des Gases ist dann nicht durch die Temperatur allein hervorgebracht. Hr. E. Wiedemann[1]) fasst solche Emissionen unter der Bezeichnung „Luminiscenz" zusammen. Für sie gilt das Kirchhoff'sche Gesetz also nicht, während ein Paralellgehen der Emission und Absorption trotzdem vorhanden sein kann, resp. muss.

Um solche irregulären Emissionen von der regulären (Temperatur-) Emission zu unterscheiden, scheint mir der oben angegebene Satz recht brauchbar. Veranlasst durch Gespräche mit Hrn. Prof. H. Kayser möchte ich ihn in dieser Beziehung hier noch etwas näher besprechen.

Es lässt sich z. B. mit seiner Hülfe leicht beweisen, dass das Leuchten des Na-Dampfes in der Bunsenflamme wahrscheinlich nicht allein eine Temperaturemission ist; ebenso, dass die Emission der im galvanischen Lichtbogen befindlichen Dämpfe ebenfalls keine reguläre Emission sein kann; dass mithin für diese Emissionen das Kirchhoff'sche Gesetz nicht gelten kann.

Bezüglich des Na-Dampfes habe ich folgenden Versuch gemacht: Ich habe mit dem Spectrobolometer die Intensität der $D$-Linien des im Bunsenbrenner (1450—1500°) glühenden Na-Dampfes mit der Intensität der gleichen Wellenlänge des Spectrum von 1470° heissem Platin verglichen und die Unreinheit der Spectren für beide Fälle gebührend berücksichtigt.

Eine recht helle, mit zwei Salzperlen versehene entleuchtete Bunsenflamme gab für die $D$-Linien einen Galvanometerausschlag von ca. 20 mm Scalentheilen, das bezeichnete

1) E. Wiedemann, Wied. Ann. **37.** 215. 1888.

Platinspectrum einen solchen von 300 [1]) mm. Russ gleicher Temperatur würde an dieser Spectralstelle nach Versuchen, die ich hier nicht angeben kann, wahrscheinlich einen nahezu gleichen Ausschlag hervorbringen. Das Prisma war von der Strahlung des Na-Lichtes ganz und von der des Platinstreifens sicher mehr als $^3/_4$ bedeckt. Wir können demnach als obere Grenze für die Platinstrahlung 400 mm einführen. Andererseits ist der Ausschlag 20 mm eine untere Grenze für die Intensität der $D$-Linien, weil die Dampfschicht nicht als unendlich dick betrachtet werden kann.

Nehmen wir als obere Grenze an, dass jede der $D$-Linien 10 Å.-E. breit sei, so bedeckte den Bolometerstreif als Licht der $D$-Linien das von 16 Å.-E., weil der Abstand der zwei Linien 6 A.-E. beträgt.

Beim continuirlichen Platinspectrum andererseits erhält der Bolometerstreif Licht von allen Wellenlängen, deren Bilder noch auf ihn fallen. Seine scheinbare Breite, sowie die des Bildes einer Linie betrug ca. 7,5′ im Spectrum. Der Spectralbereich von 7,5′ umfasst in der Umgebung der $D$-Linien bei meiner Anordnung 680 Å.-E. Wegen des geradlinigen Verlaufes der Energiecurve in diesem Spectralbereiche können wir annehmen, dass das Licht dieser sämmtlichen Wellenlängen die Intensität der mittleren habe, nämlich der den $D$-Linien entsprechenden Wellenlängen. Es würde demnach das Licht von 16 Å.-E. einen Galvanometerausschlag von $16 . 400 / 680 \text{ mm} = 9{,}5 \text{ mm}$ hervorgebracht haben. Dieser Ausschlag ist noch eine obere Grenze. Er beträgt aber nur die Hälfte des Ausschlages, der für die Emission der $D$-Linien einer unendlich dicken Schicht von im Brenner leuchtendem Na-Dampfe eine untere Grenze vorstellt. Also ist das Leuchten dieses Dampfes mindestens zur Hälfte nicht durch die Temperatur allein zu erklären. Hr. E. Wiedemann [2]) gelangte bezüglich dieser Emission auf anderem Wege zu ähnlichen Schlüssen.

---

1) Eine *unendlich* dicke Schicht *leuchtender* Bunsenflammen erzeugte hier cet. par. einen Ausschlag von ca. 290 mm. ($S_1$ = 50 mm $q$ = 0,173 vgl. den letzten Abschnitt dieser Abhandlung.)

2) E. Wiedemann, l. c.

Bezüglich der Dämpfe im electrischen Lichtbogen hat Hr. Prof. H. Kayser folgenden Versuch gemacht: Es wurde für die Spectralstelle 3800 Å.-E. und ihre Umgebung mit der grossen Gitteranordnung von Kayser und Runge einmal eine Aufnahme gemacht, indem das Licht von dem Krater der positiven Kohle auf den Spalt projicirt ward, ein zweites Mal, indem bei nahe gleicher Stromstärke der Lichtbogen, in welchem sich noch Magnesiumdampf befand, die gleiche Zeit lang auf den Spalt projicirt ward. Beide Platten wurden zugleich im gleichen Bade entwickelt. Es zeigte sich auf beiden kaum eine continuirliche Schwärzung, die von einem continuirlichen Spectrum hätte herrühren können, während auf der einen ein Magnesiumtriplet und eine Kohlebande, auf der anderen die Kohlebande allein ziemlich intensiv geschwärzt vorhanden waren.

Man kann hier natürlich einwenden, dass die Temperaturen nicht gleich waren, nämlich, das 1. der Krater in Folge der Wärmeableitung zu kalt, 2. die Gasschicht in Folge der Stromleitung zu heiss war. Die Beurtheilung dieser Fehlerquellen ist wegen der mangelnden Temperaturkenntniss unmöglich. Dass aber auf beiden Platten von einem continuirlichen Spectrum so gut, wie gar nichts, vorhanden war, scheint doch ein Beweis, dass eben das continuirliche Spectrum hier eine sehr viel geringere Intensität hat, als die Linien. Es ist wahrscheinlich, dass die Emission der im Kohlebogen befindlichen Dämpfe hauptsächlich eine Luminiscenzerscheinung ist, für die das Kirchhoff'sche Gesetz nicht gilt. Die häufigen Selbstumkehrungen der Linien in den Spectralaufnahmen z. B. von Kayser und Runge beweisen andererseits den Parallelismus der Emission und Absorption für diese Dämpfe zur Genüge.

Aus solchen und ähnlichen Erscheinungen nun aber zu schliessen, dass eine Temperaturemission für Gase überhaupt unmöglich sei, wie es von Hrn. Pringsheim [1]) geschehen ist, dazu liegt kein Grund vor. Ein solcher Schluss wird wohl durch meine Versuche über die Emission und Absorption der Kohlensäure und des Wassergases hinreichend widerlegt sein.

---

1) E. Pringsheim, Wied. Ann. **45.** p. 428. 1892; **49.** p. 347. 1893.

Nach meinen Versuchen[1]) ist nicht nur die Emission der Kohlensäure und des Wasserdampfes, die beobachtet wird, wenn man diese Gase nur erhitzt, eine reine Temperaturstrahlung, sondern auch wahrscheinlich die Emission, welche diese Gase besitzen, wenn sie als Verbrennungsproducte in Flammen anwesend sind.

Dieser letztere Schluss stützte sich auf folgende Erscheinungen:

1. Es besteht kein erheblicher Unterschied in der Höhe und dem Aussehen des entsprechenden Energiemaximum, ob man das Gas in der Platinröhre so hoch wie möglich erhitzte (über 1000°), oder ob man die Emission des im Bunsenbrenner vorhandenen Gases betrachtete. Z. B. waren bei $CO_2$ diese Unterschiede jedenfalls geringer, als die zwischen den Emissionen von $CO_2$ verschiedener Temperatur.

2. Dieses Spectrum ändert sich bezüglich der Intensität *continuirlich*, wenn man von der Flamme selbst allmählich zu den Verbrennungsgasen oberhalb der sichtbaren Flamme übergeht. In dieser Beziehung besteht ein grosser Unterschied z. B. zwischen der $CO_2$-Emission im Bunsenbrenner und der Na-Emission in derselben Flamme. Die gelbe Färbung der mit einem Na-Salz gespeisten entleuchteten Flamme erstreckt sich nicht viel weiter nach oben, als die bläuliche Färbung derselben Flamme ohne Salzzufuhr.

Diese beiden Gründe sind indessen nicht durchaus zwingende. Ich habe daher nach derselben Methode, wie die oben besprochenen Emissionen auch diese Emission untersucht.

Kohle oder Russ kann man nicht ohne complicirtere Anordnungen auf 1470° erhitzen. Ich habe mich daher in folgender Weise beholfen. Aus denselben Versuchen[2]) über continuirliche Spectren, nach denen die Emission des Russes für das sichtbare Spectralgebiet wahrscheinlich nahe gleich der des Platins ist, ergab sich weiter, dass die Intensität des Russspectrums bei der Wellenlänge des $CO_2$-Maximum ($4,7\ \mu$; $\delta = 29^\circ\ 21,2'$) ca. 9 mal grösser ist, als die des Platinspectrum an derselben Stelle. Das Verhältniss dieser Intensitäten be-

1) F. Paschen, Wied. Ann. 50. p. 409. 1893.

2) Diese Versuche werden später mitgetheilt werden.

trug für 300° C. 10,8, für 400° 9,5, für 500° 9,3. Extrapoliren wir bis 1470° und nehmen dort ebenfalls als Verhältnis 9 an, so können wir mit einiger Wahrscheinlichkeit die Intensität des Russspectrum aus der des Platinspectrum bei dieser Temperatur ableiten.

Die Kenntniss der Intensität des $CO_2$-Maximum einer unendlich dicken Schicht Bunsenflammen gewann ich weiter in folgender Weise:

Es befanden sich vor dem Spalt 1. ein einfacher Bunsenbrenner, 2. hinter diesem ein Dreiloch-Bunsenbrenner: Beide entleuchtet und beide vom Spalt aus gesehen von gleicher scheinbarer Breite.

Man bestimmte die Intensitäten des $CO_2$-Maximum für jeden Brenner allein und für die zwei hinter einander befindlichen Brenner und berechnete daraus in leicht ersichtlicher Weise die Absorption, welche die Strahlung des hinteren Brenners in dem vorderen erfuhr. Sei dann $S_1$ die Intensität des vorderen Brenner und $q$ die erwähnte Absorption, so ist die Intensität $S_\infty$ der unendlich dicken Schicht offenbar:

$$S_\infty = S_1 \sum_{\gamma=0}^{\gamma=\infty} (1-q)^\gamma .$$

Für $q$ ergab sich ungefähr der Werth $^1/_3$; dann hat die Summe den Werth 3 und $S_\infty = 3\,S_1$.

Eine Bunsenflamme, die vom Spalt aus gesehen ungefähr so breit erschien, wie der glühende Platinstreif, rief einen Ausschlag von ca. 680 mm hervor. Für $S_\infty$ folgt danach die Intensität 2040 mm. Der Platinstreif von 1470° erzeugte cet. par. an derselben Spectralstelle einen Ausschlag von 380 mm, sodass für das Russspectrum die wahrscheinliche Intensität 9 . 380 mm = 3420 mm folgt.

Die Differenz zwischen der Gas- und Russemission beträgt etwas mehr, als bei meinen Versuchen über die Emission der bis auf 500° C. erhitzten $CO_2$ (p. 28 der citirten Arbeit). Wie dort erscheint auch hier das continuirliche Spectrum zu intensiv. Wie dort wirken aber auch hier alle Fehlerquellen derartig, dass dies der Fall sein muss.

Man braucht also auch nach diesem Versuche für die betrachtete Emission keine weiteren Ursachen anzunehmen, als die Temperatur.

... im Wesentlichen Temperatu

Die vorstehenden Versuche fasse ic
*tirungsversuche* auf dem bisher kaum b
quantitativen Untersuchung des Kirchh

Hannover, November 1893.

## 3. *Ueber künstliche Färbung von Krystallen und amorphen Körpern; von O. Lehmann.*

Die Untersuchungen der geometrischen Eigenschaften von Krystallen haben bekanntlich zu der zuerst von Bravais näher begründeten Ansicht geführt, ein krystallisirter Körper unterscheide sich von einem amorphen durch die regelmässige Anordnung der Moleküle, und seine physikalischen Eigenschaften seien wesentlich bestimmt durch die Art und Weise der Molecularaggregation.

Jeder veränderten Anordnung der Molecüle entspricht nach Bravais' Theorie des Polymorphismus[1]) eine andere Modification der Substanz und der zuerst von Mitscherlich[2]) bei Quecksilberjodid und Schwefel beobachtete sprungweise Uebergang von einem Krystallsystem in ein anderes ist zu vergleichen dem plötzlichen Uebergang eines mechanischen Systems aus einer Gleichgewichtslage in eine zweite.

Wäre nun thatsächlich in dieser Weise das Wesen eines Krystalls durch die Anordnung seiner Molecüle bestimmt, so wäre nicht wohl denkbar, dass sich an dem regelmässigen Aufbau Molecüle einer zweiten Substanz mit anderen Eigenschaften betheiligen könnten und in der That scheiden sich beim Krystallisiren eines Gemenges verschiedener Stoffe die einzelnen Bestandtheile im Allgemeinen in solcher Reinheit nebeneinander aus, dass die Krystallisation für den Chemiker eines der bequemsten Mittel zur Reinigung seiner Präparate bildet.

Allerdings finden sich sowohl im Mineralreich, wie auch unter den künstlich hergestellten Producten nicht selten Krystalle, die ihre Färbung offenbar einer fremden Beimischung verdanken, die mikroskopische Untersuchung zeigt aber in den meisten Fällen, dass die Färbung nur bedingt ist durch staub-

1) Bravais, Journal de l'éc. polyt. **20.** p. 101. 1851.

2) Mitscherlich, Ann. chim. phys. **19.** p. 415. 1821. und **24.** p. 264. 1823 und Pogg. Ann. **28.** p. 117. 1833.

förmige Farbstoffpartikelchen, welche von dem wachsenden Krystall eingeschlossen wurden, oder durch reichliche Einschlüsse gefärbter Mutterlauge. Die wenigen Fälle, in welchen auch unter dem Mikroskop die Färbung als homogen erscheint, glaubte man früher (ähnlich der Unauflöslichkeit mancher Nebelflecke) durch die unzureichende Leistungsfähigkeit der optischen Instrumente erklären zu können.

Grosses Aufsehen erregte daher Mitscherlich's Entdeckung der isomorphen Mischungen d. h. der Thatsache, dass in manchen Fällen zwei Substanzen in beliebig variablem Mischungsverhältniss zu klaren homogenen Mischkrystallen zusammenkrystallisiren können. Da es wie gesagt nicht anging anzunehmen, dass fremde Bausteine ohne Störung der ganzen Moleculαranordnung und damit der Eigenschaften des Krystalls sich in beliebigem Verhältniss einlagern könnten, so sah man sich genöthigt zu der etwas gezwungenen Hypothese seine Zuflucht zu nehmen, die Molecüle fester Körper beständen aus sehr vielen Atomen und im Falle der isomorphen Mischung würden einzelne dieser Atome (nicht Molecüle) durch fremde ersetzt, sodass im wesentlichen der Bau des Molecüls und seine Eigenschaften dieselben blieben. Aber auch diese Substitution schien nur möglich, wenn die fremden Theilchen den übrigen sich sowohl hinsichtlich des Krystallisationsvermögens, sowie auch der chemischen Eigenschaften durchaus ähnlich verhielten und so entstand der auch heute noch allgemein angenommene und, obschon mit den Thatsachen in Widerspruch stehende, doch seiner grossen Bedeutung halber mit grösster Beharrlichkeit vertheidigte Lehrsatz, dass nur gleichgestaltete (isomorphe) und chemisch analog zusammengesetzte Verbindungen Mischkrystalle bilden könnten. Zur Befestigung des Satzes wurde die im Grunde ganz unzulässige Definition eingeführt, dass nur solche Krystalle als isomorph (gleichgestaltet) zu betrachten seien, welche chemisch analog zusammengesetzt seien und die Fähigkeit hätten sich in isomorphen Mischungen zu vertreten.[1])

---

1) Vgl. H. Kopp, Ber. d. d. chem. Ges. **17.** p. 1114. 1884 und O. Lehmann ibid. p. 1733; ferner J. W. Retgers, Zeitschr. f. phys. Chem. **10.** p. 556. 1892.

Wie schon bemerkt, liegt diesen Auffassungen die Vorstellung zu Grunde, dass das Wesen eines Krystalls durch die regelmässige Anordnung seiner Molecüle bedingt sei und Polymorphie erklärt werden müsse, durch Annahme verschiedener Gleichgewichtsanordnungen derselben Molecüle.

Eingehende Untersuchungen über die Umwandlungserscheinungen polymorpher Körper hatten mich nun zu der Ansicht [1]) geführt, dass unter Umständen die verschiedenen Modificationen noch in Lösung fortbestehen könnten, was unerklärlich war, wenn sie nur auf Anordnung der Molecüle im festen Zustand beruhten. In meinem Buche über Molecularphysik ist diese Ansicht mit Ausführlichkeit begründet.

Ich gelangte so zu dem, speciell für den krystallisirten Zustand schon von Haüy ausgesprochenen Satze, dass für jedes Molecularsystem nur eine einzige Gleichgewichtslage möglich sei, somit Polymorphismus im eigentlichen Sinne des Wortes nicht existire.

---

1) Zu ähnlichen Vorstellungen war schon früher auf gleichem Wege Frankenheim gelangt, es scheint mir aber mit Rücksicht auf die Ausführungen des Hrn. W. Schwarz, in der Abhandlung: „Beiträge zur Kenntniss der Umwandlungen polymorpher Körper“ Göttingen, gekrönte Preisschrift, 1892, nothwendig festzustellen, dass 1. nicht Frankenheim, sondern Mitscherlich der Entdecker der Umwandlungstemperatur bei enantiotropen Umwandlungen ist (eine Umwandlungstemperatur für polymorphe Körper allgemein, wie die Preisschrift annimmt, gibt es nicht) und dass 2. Frankenheim die Erscheinungen nicht derart mit den sogenannten Aggregatzustandsänderungen in Vergleich gestellt hat, dass selbstverständlich die von Clausius für letztere aufgestellten Gleichungen auch für erstere gelten mussten, dass er vielmehr die verschiedenen Modifikationen als durchaus selbständige chemisch isomere Körper auffasste, von welchen jeder in drei Aggregatzuständen vorkommen musste und dass er geradezu davor warnt, diese Erscheinungen als eine Art von Aggregatzustandsänderungen zu betrachten (Journ. f. prakt. Chem. **16.** p. 14. 1839). Die Bestimmung der Umwandlungstemperatur durch Beobachtung der Verzögerung bei der Erwärmung oder Abkühlung rührt nicht wie Hr. Schwarz annimmt von Hittorf, sondern von Mitscherlich (1826) her. (Hittorf hielt überhaupt die Erscheinungen, welche er beobachtete, nicht für Umwandlungserscheinungen in obigem Sinne, sondern für Entglasungserscheinungen), ebenso rührt die Bestimmung durch Beobachtung der Aenderung der optischen Eigenschaften nicht von Mallard, sondern von Mitscherlich her. Die Erkennung der Umwandlungen aus dem Verlaute der Löslichkeitscurve ist wohl zuerst in meiner Abhandlung Zeitschr. f. Kryst. **1.** 99 ff. 1877 angedeutet. Vgl. auch Molecularphysik **1.** p. 615 u. ff.

Eine überraschende Bestätigung hat neuerdings diese Annahme erfahren durch die Auffindung der *flüssigen* Krystalle.[1]) Es hat sich nämlich dabei gezeigt, dass die Doppelbrechung, eine Eigenschaft, welche man in erster Linie als Folge der Elasticitätsverhältnisse, also der Art der Zusammenlagerung der Molecüle aufzufassen gewohnt war, auch dann noch auftreten kann und zwar in grosser Stärke, wenn Verschiebungselasticität überhaupt fehlt und dass sich an den optischen Eigenschaften nur wenig ändert, wenn durch mechanische Eingriffe die Anordnung der Molecüle in empfindlichster Weise gestört wird.

Aus allen diesen Untersuchungen ist zu schliessen, dass die Eigenschaften eines Krystalls — wozu insbesondere auch seine Fähigkeit zu „wachsen" gehört — in erster Linie durch die Beschaffenheit der Molecüle selbst bedingt sein müssen und dass somit gar kein Grund vorliegt anzunehmen, dass durch Betheiligung fremder Molecüle am Aufbau des Krystalls erhebliche Störungen eintreten müssten, dass vielmehr die Bildung von Mischkrystallen chemisch nicht analog zusammengesetzter Stoffe genau ebenso möglich sein müsse, wie die Mischung chemisch nicht analog zusammengesetzter Flüssigkeiten oder Lösung fester Körper in Flüssigkeiten und dass nur, ganz wie in den letztgenannten Fällen, bei beträchtlicher Verschiedenheit der Constitution das Mischungsverhältniss im Allgemeinen ein beschränktes sei.[2])

Auf einen Fall der Bildung von Mischkrystallen nicht isomorpher Stoffe war ich bereits bei meinen ersten Versuchen über Krystallisation gestossen, nämlich beim Zusammenkrystallisiren von Salmiak und Kupferchlorid (1876). Hieran schlossen sich (1883) Versuche über Färbung von Salmiakkrystallen mit Eisenchlorid, Nickelchlorid und Kobaltchlorid. Hätten sich diese Beobachtungen beschränkt auf Untersuchungen der fer-

1) Vgl. O. Lehmann, Zeitschr. f. phys. Chem. **4.** p. 462. 1889; **5.** p. 427. 1890; Wied. Ann. **40.** p. 401 u. **41.** p. 525. 1890; Zeitschr. f. Kryst. **43.** p. 457.

2) Vgl. O. Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. **1.** p. 489. 1877; Wied. Ann. **13.** p. 510. 1881; Zeitschr. f. Kryst. **8.** p. 439 u. 527. 1883; **10.** p. 321. 1885; Ber d. d. chem. Ges. **17.** p. 1733. 1884; Zeitschr. f. phys. Chem. **1.** p. 15. 1887 u. **8.** p. 543. 1891; Molecularphysik **1.** p. 420 u. **2.** p. 427. 1889.

tigen Krystalle, so hätten dieselben nicht mehr gelehrt als die Existenz mancher gefärbter Mineralien und chemischer Präparate, sowie die Versuche Sénarmont's[1]) über Färbung von Strontiumnitrat mit ammoniakhaltigem Campècheholzextract. Man hätte daraus nur schliessen können, dass die zur Verfügung stehende Vergrösserungskraft der Mikroscope unzureichend ist, die feinzertheilten mechanischen Einschlüsse erkennen zu lassen, wie dies auch H. Kopp in der schon citirten Polemik gegen meine Arbeiten behauptet hat.

Das Neue bei meinen Versuchen war das, dass sich, insbesondere bei der Färbung von Salmiak mit Eisenchlorid die Krystalle viel dunkler gefärbt erwiesen als die umgebende Lösung, so dass die Färbung unmöglich von mechanischer Einschliessung von Mutterlauge oder in derselben suspendirter feiner Farbstoffpartikelchen hervorgebracht sein konnte. Allerdings können durch Strömungen infolge von Dichtedifferenzen in der Lösung (Molecularph. I, 318) suspendirte Körperchen gegen wachsende Krystalle hingezogen werden, allein Verdickungsmittel, welche die Strömung erschweren, hindern die Färbung nicht, und in der Regel werden auch dann, wenn die Mutterlauge von einem sehr fein vertheilten suspendirten Farbstoffniederschlag dicht erfüllt ist, die Farbstofftheilchen keineswegs umwachsen[2]), sondern wie jeder andere schlamm- oder gallertartige Zusatz mit an-

1) Sénarmont's Versuch (Pogg. Ann. **140.** p. 491 u. Compt rend. **38.** p. 101. 1854) ist mir nie gelungen, ebensowenig Hrn. v. Seherr-Thoss (Wied. Ann. **5.** p. 284, 1879) u. Hrn. Ambrom (nach brieflicher Mittheilung). Hr. Geheimrath Rosenbusch, welcher die Versuche mit Fuchsin wiederholte (vgl. Physiographie der Gesteine **1.** p. 106. 1873), hatte die Freundlichkeit, mir brieflich mitzutheilen, dass sich bei Krystallisation beträchtlicher Mengen heiss gesättigter gefärbter Lösung von Strontiumnitrat nach rascher Filtration durch ein Faltenfilter über centimetergrosse rosarothe deutlich dichroitische Krystalle bilden, welche an der Luft sehr rasch Wasser verlieren und sich nur in der Mutterlauge einigermassen aufbewahren lassen. v. Seherr-Thoss (l. c. p. 285) erhielt dichroitische Krystalle beim Zusammenkrystallisiren von Hämatoxylin mit phosphorsaurem Ammoniak; Kny (Ber. d. d. bot. Ges. **5.** p. 387. 1887) beobachtete die Bildung mit Eosin gefärbter, schön roth gefärbter Krystalle von Calciumoxalat; Ambronn (l. c. **7.** p. 113. 1889) erhielt pleochroitisch gefärbte Zuckerkrystalle aus mit Congoroth gefärbter Lösung, ferner sehr intensiv dichroitische blaue Nadeln von Narcein bei Färbung der alkoholischen Lösung mit Jod und ebenso rothe Narceinnadeln aus concentrirter Lösung mit Zusatz von Congoroth..

2) O. Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. **12.** p. 391. 1887.

sehnlicher Kraft[1]) fortgeschoben. Nur dann, wenn die farbigen Niederschläge auf der Krystalloberfläche selbst entstehen, in der Art, dass der Farbstoff sich zunächst in Form feiner Tröpfchen übersättigter Lösung ausscheidet, welche, sobald sie mit der Krystalloberfläche in Berührung kommen, sich auf dieser capillar ausbreiten und einen sehr zarten festen Niederschlag zurücklassen (wie z. B. bei Färbung von Succinamid mit Rosolsäure), wird dieser Niederschlag in die wachsende Krystallsubstanz auch bei langsamer regelmässig fortschreitender Krystallisation mechanisch eingeschlossen.

Bei Anwendung stärkerer Vergrösserungen lassen sich übrigens solche Pseudo- Mischkrystalle von echten wohl unterscheiden.

Weitere spärliche Beispiele farbiger Mischkrystalle aus nicht isomorphen Componenten fanden sich bei einigen ihrer Zusammensetzung nach verwandten organischen Stoffen.[2])

Durch einen Zufall wurde ich später[3]) auf Grund der bei den Salmiakmischkrystallen gemachten Beobachtungen über die begleitenden Structurstörungen zur Auffindung einer Reihe sehr leicht und intensiv zu färbender organischer Stoffe geleitet und in Fortsetzung dieser Untersuchungen fand sich eine recht beträchtliche Zahl von Fällen, in welchen die homogene künstliche Färbung nicht nur sehr leicht gelingt, sondern auch durch die Zierlichkeit der entstehenden Gebilde und die Pracht der auftretenden Farbentöne die schönsten Demonstrationen mit endloser Abwechslung ermöglicht.

Die Erscheinung, dass die Krystalle dunkler gefärbt sind als die Lösung, zeigte sich ganz allgemein, ja in vielen Fällen war die Anziehung des Farbstoffes durch den Krystall eine so intensive, dass die sehr dunkel gefärbte Lösung in der Nähe der Krystalle nahezu oder völlig entfärbt wurde. In den meisten Fällen zeigte sich ferner ein ausserordentlich starker Dichroismus, wie er bei natürlichen farbigen Substanzen nur selten zu beobachten ist.

---

1) Vgl. Molecularphysik. **1.** p. 343 u. ff.

2) O. Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. **10.** p. 341. 1885 und Zeitschr. f. phys. Chem. **1.** p. 15. 1887.

3) O. Lehmann, Zeitschr. f. phys. Chem. **8.** p. 543. 1891.

Es würde zu weit führen, diese Versuche alle im einzelnen zu beschreiben, umsomehr als sie mit einfachen Mitteln jederzeit leicht zu wiederholen sind und eine genauere Feststellung der Einzelheiten überhaupt zunächst nicht in meiner Absicht liegt. Ich erwähne deshalb nur kurz, dass ich mich zur Ausführung der Versuche der in meinem Buche über Molekularphysik[1]) beschriebenen Methode bediente und dass die besten Resultate mit Mekonsäure erhalten wurden. Nachfolgend sind die Beobachtungen in Kürze zusammengestellt in der Art, dass die Reihenfolge einigermaassen den Grad der Intensität der Färbung beurtheilen lässt, insofern diejenigen Farbstoffe, welche am intensivsten färben in der Liste zuerst genannt sind, während die nur schwach oder gar nicht wirkenden an das Ende gesetzt sind.

**Meconsäure.**

Von besonderem Interesse ist die Färbung mit Modebraun.[2]) Aus der braunen Lösung in verdünntem Alkohol scheiden sich rothe Krystalle aus, umgeben von einem blauen Hofe. Bei Anwendung von Methylviolett bilden sich blaue Krystalle aus grüner Lösung mit farblosem Hof. Malachitgrün gibt eine gelbgrüne Lösung, aus welcher sich blaugrüne Krystalle ausscheiden, gleichfalls mit farblosen Höfen. Tropäolin färbt die wässerige Lösung violett, ebenso die Krystalle, die umgebenden Höfe erscheinen dagegen gelb. Der erzeugte Dichroismus ist bei Anwendung von:

Modebraun: blassblau — braun.
Hofmannsviolett: farblos — blau.
Malachitgrün: blassgrün — dunkelgrün.
Tropäolin 00: farblos — violett.
Magdalaroth: blassroth — dunkelroth.
Vesuvin: farblos — rothbraun.
Methylenblau: farblos — blau.
Santalin: blassgelbbraun — rothviolett.
Frangulinsäure: farblos — gelb
Chrysoidin: farblos — braun.
Phosphin: farblos — rothgelb.
Picraminsäure: farblos — braun
Phenylblau: farblos — blau.
Marineblau: blassviolett — blau.
Roccellin: farblos — violettroth.
Carthaminsäure: farblos — dunkelviolettroth.
Gentianablau: blau — violett.
Alkaliblau: blau — violett.
Saffranin: gelbroth — violett.
Indulin: farblos — dunkelblau.
Nigrosin: farblos — dunkelblau.
Methylorange: farblos — violettroth.

1) O. Lehmann, Bd. I. 1. p. 121.

2) Beim Zusammenbringen von Modebraun mit Meconsäure in Wasser bilden sich stark dichroitische braune Krystalle einer chemischen Verbindung beider Stoffe.

Eucanthinsäure: farblos — blassgelb.
Isatin: farblos — gelb.
Metanitroparatoluidin: farblos — gelb.
Methylgrün: farblos — blassgrün.
Alizarin: farblos — gelbbraun.
Violette Fettfarbe: farblos — blau.
Fuchsin: farblos — dunkelblau.
Rothe Fettfarbe: farblos — blau.
Azophenin: farblos — blass violett.
Anthragallol: farblos — gelbbraun.
Nitrosobetanaphtol: farblos — rothgelb.
Granatbraun: farblos — blassbraun.
Dicinnamenylvinylketon: farblos — blassbraun.
Flüssige chin. Tusche: farblos — grau.
Corallin, gelbbraun, schwach dichr.

Keine Färbung wurde erhalten mit: Alkanna, Picrinsäure, Azobenzol, Rosolsäure und Fluorescein, Curcuma, Gummigutt und blauer Fettfarbe; nur sehr blasse mit Aloësäure, Erythrosin und Lakmus.

### Hippursäure.

Besonders gut färbte sich dieselbe mit Purpurin, Corallin und mit violetter Fettfarbe, in den beiden ersteren Fällen mit starker Wachsthumsstörung. Im übrigen wurde folgender Dichroismus beobachtet:

Purpurin: hellbraun — dunkelbraun.
Violette Fettfarbe: braun — violett.
Hofmannsviolett: braun — violett.
Phenylblau: farblos — blassbraun.
Malachitgrün: blassgrün — dunkelgrün.
Methylorange: farblos — gelbbraun.
Grüne Fettfarbe: farblos — grün.

Nur schwach dichroitische Krystalle bildeten sich mit:

Alizarin: gelb.
Curcuma: sehr blassgelb.
Diazoamidobenzol: gelb.
Aloësäure: gelb.
Corallin: intensiv gelbroth.
Bordeauxroth: blau.
Chrysaminsäure: blassviolett.
Frangulinsäure: gelb.
Fluorescin: intensiv gelb.
Chrysoidin: gelbbraun.
Rosolsäure: blass rothbraun.
Marineblau: dunkelblau.
Tropäolin: blassviolett.
Santalin: röthlich.
Methylviolett: intensiv blau.
Bismarckbraun: blassbraun.
Methylenblau: blau.
Alkaliblau: intensiv blau.
Gentianablau: intensiv blau.
Saffranin: violett.
Magdalaroth: intensiv roth.
Methylgrün: blaugrün.
Drachenblut: blassroth.
Blaue Fettfarbe: blau.
Rothe Fettfarbe: rosa.

Keine Färbung wurde erhalten mit: Gummigutt, Metanitroparatoluidin, Picraminsäure, Isatin, Chinon, Martiusgelb, Azobenzol, Alkanna, Picrinsäure und Aurantia.

### Phtalsäure.

Bereits früher hatte ich intensive Färbung mit Karthaminsäure, Modebraun, Anilinblau, Eosin, Chrysoidin, Saffranin, Vesuvin, Gentiana-

violett und Hofmannsviolett, schwache mit Erythrosin, Indulin, Carmin und Fluorescin beobachtet. Dichroitische Färbungen wurden ferner erzielt mit: Picraminsäure gelb — rothgelb.

Santalin: blassroth — roth.
Bismarckbraun: blassbraun — dunkelbraun.
Diazoamidobenzol: gelbbraun — rothbraun.
Methylorange: blassroth — dunkelroth.
Alkanna: blassroth — dunkelroth.
Violette Fettfarbe: blassviolett — blau.
Drachenblut: blassroth — rothbraun.
Nigrosin: blassblau — dunkelblau.
Metanitroparatoluidin: farblos — gelb.
Purpurin: farblos — braun.
Bordeauxroth: blassviolett — dunkelviolett.
Phenylblau: farblos — blassblau.
Curcuma: farblos — blassgelb.

Schwach dichroitisch gefärbt wurde Phtalsäure mit:

Phosphin: intensiv rothgelb.
Isatin: intensiv gelb.
Magdalaroth: blassviolett.
Methylgrün: grün.
Fuchsin: intensiv fuchsinroth.
Rosolsäure: blassroth.
Aloësäure: gelb.
Corallin: intensiv rothgelb.
Gentianablau: blau.
Methylenblau: blau.
Methylviolett: blau.
Azobenzol: blassgelb.
Gummigutt: blassgelb.

Nicht gefärbt wurde Phtalsäure durch Aurantia und Martiusgelb, chines. Tusche und, wie früher gefunden, durch Tropäolin.

### Bernsteinsäure.

Früher hatte ich gefunden: intensive Färbung mit Karthaminsäure, Modebraun, Nigrosin, Tropäolin, Erythrosin, Eosin und Marineblau. Weiterhin fanden sich folgende dichroitische Färbungen Mit:

Methylorange: gelb — blassgelbbraun.
Curcuma: farblos — intensiv gelb.
Alizarin: farblos — blassgelb.
Gentianablau: farblos — blassblau.
Saffranin: farblos — violett.

Schwach oder nicht dichroitische Färbung erzeugten:

Chrysaminsäure: gelb.
Rothe Fettfarbe: blassroth.
Drachenblut: blassbraun.
Aloësäure: gelb.
Fluorescin: intensiv gelb.
Santalin: röthlich.
Corallin: rothgelb.
Purpurin: blassbraun.

Unwirksam waren: Chinon, Azobenzol, Martiusgelb, Gummigutt, Chrysoidin, Picrinsäure, Alkanna, Metanitroparatoluidin, Picraminsäure, Methylenblau, Rosolsäure, Bordeauxroth, Phosphin, Magdalaroth, Aurantia, Phenylblau, violette und grüne Fettfarbe, Fuchsin, Diazoamidobenzol, Isatin, Bismarckbraun, Methylgrün, Methylviolett, Hofmannsviolett, Malachitgrün.

### Schwefelsaures Chinin.

Dichroitische Färbung erzeugten bei Krystallisation aus verdünntem Alkohol:

Bismarckbraun: farblos — braun.
Modebraun: farblos — braun.
Chrysoidin: farblos — rothgelb.

Schwach oder nicht dichroitisch färbten:

Tropäolin: blass rothgelb.
Chrysaminsäure: blass rothgelb.
Eosin: intensiv rosa.
Indulin: blassblau.
Erythrosin: rosa.

Unwirksam waren: Isatin, Phosphin, Fluorescin, Magdalaroth, Aloësäure, Aurantia, Curcuma, Alizarin, Methylgrün, Hofmannsviolett, Methylviolett, Marineblau, Diazoamidobenzol, Fuchsin, Azobenzol, Martiusgelb, rothe, grüne, blaue, violette Fettfarbe, Alkanna, Gummigutt, Picrinsäure, Drachenblut, Saffranin, Picraminsäure, Purpurin, Methylorange, Metanitrotoluidin, Rosolsäure, Bordeauxroth, Methylenblau, Gentianablau, Chinon, Corallin, Santalin, Malachitgrün, Phenylblau und Congoroth.

### Maleinsäure.

Sehr intensive Färbung erzeugten: Modebraun, Bismarckbraun, Magdalaroth, Curcuma, Alizarin, Purpurin, Eosin, Chrysoidin, Saffranin, Santalin und Fuchsin, und zwar:

Modebraun: farblos — braun.
Saffranin: farblos — rothviolett.
Bismarckbraun: farblos — rothbraun.
Magdalaroth: farblos — violettroth.
Chrysoidin: farblos — rothgelb.
Curcuma: farblos — gelb.
Santalin: farblos — rothviolett.
Alizarin: farblos — gelb.
Eosin: farblos — roth.
Fuchsin[1]): gelb — blass.
Corallin: farblos — rothgelb.
Purpurin: farblos — roth.
Picraminsäure: farblos — blass gelbbraun.
Methylenblau: farblos — blau.
Indulin: farblos — blassblau.
Phenylblau: farblos — blau.
Gentianablau: farblos — blassblau.
Aloësäure: farblos — blassgelb.
Malachitgrün[2]): farblos — blaugrün.
Hofmannsviolett: farblos — blau.
Phosphin: farblos — rothgelb.
Marineblau: farblos — blassblau.
Methylviolett[3]): farblos — blassviolett.
Alkaliblau: farblos — blassblau.

Keine Färbung wurde hervorgebracht durch: Metanitroparatoluidin, Aurantia, Chinon, Picrinsäure, Eucanthrinsäure, Bordeauxroth, Methylorange, Tropäolin, Isatin, Fluorescin, Alkanna und Methylgrün.

### Anilsäure.[4])

Sehr gute, zum Theil vorzügliche Färbung wurde erzielt mit: Modebraun, Methylorange, Purpurin, Methylviolett, Phosphin, Santalin, Saffranin, Chrysoidin, Alkanna, Curcuma, Alizarin, Isatin, Drachenblut, Magdalaroth und Picraminsäure. Dichroismus wurde in folgenden Fällen beobachtet:

1) Lösung röthlich, Höfe grün.
2) Lösung gelb, Höfe grün.
3) Lösung gelb, Höfe grün.
4) Acidum anilotinicum von Merck in Darmstadt.

Modebraun: farblos — braun.
Methylorange: farblos — violettroth.
Purpurin: farblos — roth.
Methylviolett: blassblau — dunkelviolett.
Phosphin: farblos — rothgelb.
Santalin: farblos — rothbraun.
Saffranin: farblos — violettroth.
Chrysoidin: farblos — rothbraun.
Alkanna: farblos — roth.
Curcuma: farblos — dunkelgelb.
Alizarin: farblos — dunkelgelb.
Isatin: farblos — gelb.
Drachenblut: farblos — roth.
Magdalaroth: farblos — violettroth.
Picraminsäure: farblos — braungelb.
Indulin: farblos — dunkelblau.
Bismarckbraun: farblos — dunkelbraun.
Fuchsin: farblos — dunkelroth.
Tropäolin: farblos — blassviolett.
Hofmannsviolett: farblos — blau.
Chinon: farblos — gelb.
Methylgrün: farblos — grün.

Schwach oder nicht dichroitisch färbten:

Metanitroparatoluidin: gelb.
Phenylblau: blau.
Methylenblau: blau.

Keine Wirkung wurde erhalten mit: Azobenzol, Bordeauxroth, Corallin, Safflorcarmin, Aurantia, Martiusgelb, Eosin, Rosolsäure, Picrinsäure, Aloësäure, Eucanthinsäure, Fluorescin, Congoroth und Marineblau

**Veratrinsäure.**

Intensive Färbung wurde erhalten mit: Modebraun, Congoroth, Chinon und Picraminsäure. Dichroismus wurde durch nachstehende Farbstoffe erzeugt:

Modebraun: farblos — braun.
Congoroth: farblos — violettroth.
Drachenblut: farblos — roth.
Chinon: farblos — gelb.
Picraminsäure: farblos — dunkelbraun.
Aloësäure: farblos — gelbbraun.
Alizarin: farblos — dunkelgelb.
Congoroth: farblos — roth.
Indulin: farblos — blassblau.
Curcuma: farblos — gelb.
Alkanna: farblos — roth.
Santalin: farblos — blassroth.
Purpurin: farblos — roth.

Keine Wirkung ergaben: Malachitgrün, Fuchsin, Gentianablau, Martiusgelb, Marineblau, Methylgrün, Alkaliblau, Magdalaroth, Erythrosin, Gummigutt, Fettfarben, Azobenzol, Fluorescin, Tropäolin, Methylenblau, Chrysoidin, Isatin, Corallin, Bordeauxroth, Methylorange, Phenylblau, Phosphin, Saffranin, Eosin, Methylviolett, Rosolsäure und Hofmannsviolett.

**Sulfocarbamid.**

Besonders wirksam zur Erzielung intensiver Färbung erwiesen sich: Modebraun, Rosolsäure, Hofmannsviolett, Methylviolett, Chrysoidin, Indulin, Fuchsin und Bismarckbraun. Dichroismus wurde erhalten mit:

Indulin: farblos — dunkelblau.
Fuchsin: roth — violett.
Bismarckbraun: gelb—gelbbraun.
Methylviolett: blau — röthlichviolett.
Hofmannsviolett: blau — röthlichviolett.
Modebraun: blassbraun — dunkelrothbraun.

Chrysoidin: farblos — braungelb.
Saffranin: gelblichroth — bläulichroth.
Congoroth: farblos — roth.
Bordeauxroth: farblos — blassroth.
Malachitgrün: farblos — blassgrün.

Schwach oder nicht dichroitisch färbten:

Purpurin: blassroth.
Alkaliblau: blassblau.
Aloësäure: intensiv braunroth.
Rosolsäure: stark rothgelb.
Magdalaroth: intensiv violettroth.
Santalin: blassroth.

Wirkungslos zeigten sich: Corallin, Marineblau, Tropäolin, Metanitroparatoluidin, Martiusgelb, Gentianablau, Eosin, Phenylblau, Picrinsäure, rothe Fettfarbe, Picraminsäure, Methylgrün, Isatin, violette und blaue Fettfarbe, Methylorange, Alizarin, Drachenblut, Alkanna, Fluorescin, Diazoamidobenzol, Curcuma, Aurantia, Erythrosin, Azobenzol, Gummigutt und grüne Fettfarbe.

### Succinamid.

Als besonders geeignet wurden befunden: Modebraun, Vesuvin, Chrysaminsäure und Chinon. Dichroismus fand sich bei nachfolgenden Färbungen:

Modebraun: farblos — braun.
Vesuvin: farblos — braun.
Chrysaminsäure: farblos—violett.
Chinon: farblos — gelb.
Metanitroparatoluidin: farblos — gelb.
Methylorange: farblos — gelb.
Saffranin: farblos — violett.
Picrinsäure: farblos — blassgelb.
Picraminsäure: farblos — braungelb.
Methylviolett: blassviolett — blau.
Curcuma: blassgelb — dunkelgelb.
Martiusgelb: farblos — blassgelb.
Methylenblau: farblos — blau.
Methylgrün: farblos — blauviolett.
Alizarin: farblos — rothgelb.
Hofmannsviolett: farblos — blau.
Rothe Fettfarbe: farblos — roth.
Congoroth: farblos — blassroth,

Wenig oder gar nicht dichroitisch färbten:

Karthaminsäure: carminroth.
Frangulinsäure: intensiv gelb.
Aloësäure: gelbbraun.
Chrysoidin: rothgelb.
Eosin: blassrosa.
Malachitgrün: blassgrün.
Phosphin: braun.
Rosolsäure: blassroth.
Violette Fettfarbe: blassviolett.
Grüne Fettfarbe: blassgrün.

Ohne Wirkung waren: Santalin, Isatin, Marineblau, Phenylblau, Alkaliblau, Methylenblau, Drachenblut, Azobenzol, Diazoamidobenzol, Tropäolin, Fuchsin, Bordeauxroth, Magdalaroth, Erythrosin, Corallin, Gentianablau, Aurantia, Indulin, Fluorescin, Gummigutt, Alkanna und blaue Fettfarbe.

### Protocatechusäure.

Früher hatte ich bereits beschrieben die Färbung mit: Purpurin Karthaminsäure, Alizarin, Chrysoidin, Gentianaviolett, Methylviolett, Modebraun, Bismarckbraun, Alkaliblau, Wasserblau, Gentianablau, Phenylblau, Eosin, Carmin, Drachenblut, Tropäolin, Curcuma, Nigrosin, Ery-

throsin und Saffranin. Die Protocatechusäure tritt in wasserhaltigen und wasserfreien Krystallen auf, deren Färbung in der Regel nicht genau gleich ist; sie sind daher nachfolgend durch α und β unterschieden. Dichroismus wurde beobachtet bei Färbung mit:

Methylorange: farblos — dunkelroth.
Saffranin: α farblos — rothviolett, β gelblichroth — violettroth.
Phosphin: farblos — dunkelgelb.
Methylviolett: α farblos — blau, β röthlichviolett — blau.
Magdalaroth: α farblos — violettroth, β röthlich — violettroth.
Methylenblau: farblos — blau.
Picraminsäure: α farblos — gelbbraun, β farblos — gelb.
Purpurin: farblos — roth.
Santalin: farblos — roth.
Erythrosin: α farblos — violettroth, β farblos — ziegelroth.
Indulin: β farblos — dunkelblau.
Phenylblau: farblos — blassblau.
Alizarin: α farblos — gelb, β farblos — dunkelgelb.
Congoroth: α farblos — blassroth, β farblos — dunkelrosa.
Metanitroparatoluidin: farblos — blassgelb.
Gentianablau: α farblos — blau, β violett — blau.
Tropäolin: farblos — gelbbraun.
Isatin: farblos — gelb.
Marineblau: farblos — blassblau.
Drachenblut: farblos — blassroth.
Methylgrün: α blassgrün — dunkelgrün, β violett — grün.
Curcuma: farblos — blassgelb.

Schwachen oder keinen Dichroismus erzeugten:

Corallin: α rosa, β ziegelroth.
Chinon: α dunkelrothgelb, β rothgelb.

Keine Färbung ergaben: Rosolsäure, Aloësäure, Martiusgelb, Alkanna, Fuchsin, Azobenzol, Gummigutt und Fluorescin.

### Papaverin.

Dichroitische Färbung wurde nur erzielt mit Santalin und Congoroth, im ersten Fall blassroth — violettroth, im andern Fall farblos — dunkelroth. Weiterhin färbten:

Drachenblut: blassroth.
Alizarin: gelbbraun.
Purpurin, blassroth.
Aloësäure, röthlich.

Diazoamidobenzol, rothe, blaue, grüne, violette Fettfarbe, Alkanna, Azobenzol, Gummigutt, Curcuma, Chrysoidin, Chinon, Indulin, Gentianablau, Methylgrün, Martiusgelb, Eosin, Phosphin, Rosolsäure, Aurantia, Methylenblau, Erythrosin, Fluorescin, Magdalaroth, Corallin, Bordeauxroth, Malachitgrün, Tropäolin, Hofmannsviolett, Bismarckbraun, Saffranin, Isatin, Marineblau, Metanitroparatoluidin, Phenylblau, Fuchsin, Methylorange, Modebraun, Methylviolett und Alkaliblau waren unwirksam.

### Mesaconsäure.

Sehr intensiv färbten Methylviolett und Santalin. Dichroismus wurde in folgenden Fällen beobachtet:

Methylviolett: blassviolett — dunkelblau.
Saffranin: gelbbraun — violett.
Modebraun: farblos — braun.
Drachenblut: farblos — roth.
Methylorange: farblos — rothviolett.
Aloësäure: farblos — gelb.

Santalin: farblos — roth.
Purpurin: farblos — roth.
Isatin: farblos — blassgelb.
Indulin: farblos — dunkelblau.
Erythrosin: farblos — blassroth.
Eosin: farblos — blassroth.
Bordeauxroth: farblos — violett roth.
Methylenblau: farblos — blau.
Phenylblau: farblos — blau.
Alkaliblau: farblos — blau.

Ohne Wirkung waren: Metanitroparatoluidin, Azobenzol, Gummigutt, Chrysoidin, Picrinsäure, Picraminsäure, Alizarin, Methylgrün, Bismarckbraun, Fuchsin, Hofmannsviolett, Phosphin, Magdalaroth, Malachitgrün, Rosolsäure, Corallin, Chinon, Martiusgelb und Gentianablau.

**Hämatoxylin.**

Schwache, nicht dichroitische Färbung erzeugten nur Methylviolett, und Saffranin.

**Benzoin**

mit violetter Fettfarbe in Xylol gelöst krystallisirt in gut gefärbten Krystallen; mit Fettfarbe geschmolzen, erstarrt es in bläulich gefärbten stabilen und röthlich gefärbten labilen Krystallen. Die Erkennbarkeit der Färbung wird im zweiten Fall durch Sphärolithenbildung sehr beeinträchtigt.

**Narcein**

mit Congoroth giebt eine neue, in moosförmig fein verzweigten Kryställchen auftretende Verbindung, welche sich in die Narceinkrystalle einlagert. [1])

**Meconsaures Narcein.**

Färbt sich mit Methylviolett sehr intensiv, nicht dichroitisch.

Weitere vereinzelte Fälle von Färbung sind **Stilben** mit Azobenzol und **Hydrochinon** mit Indulin.

**Gemische von drei Stoffen.**

Meconsäure, Methylenblau und Santalin. Es entstehen Krystalle von violetter Mischfarbe.

Meconsäure, Bernsteinsäure und Santalin. Die beiden Säuren wachsen zu formlosen Klumpen zusammen, ähnlich wie Salmiak und Salmiakkupferchlorid.

Meconsäure, Bernsteinsäure und Melachitgrün. Während sich Bernsteinsäure mit Malachitgrün allein nicht färbt, so treten hier beide Krystallarten grün gefärbt auf und erhalten eigenthümliche Auswüchse.

Meconsäure, Succinamid und Tropäolin. Sonderbar verzerrte Krystalle, wahrscheinlich durch Einlagerung der Meconsäure in Succinamid entstanden. Während Succinamid durch Tropäolin allein nicht oder nur sehr blass gelb gefärbt wird, so tritt in diesem Falle intensive, stark dichroitische Färbung ein.

1) Vgl. auch Ambronn, Ber. d. d. bot. Ges 7. p. 114. 1889.

Meconsäure, Succinamid und Methylviolett. Trichiten mit sphärolithischen Verdickungen.

Meconsäure, Protocatechusäure und Saffranin. Die Meconsäurekrystalle färben sich gelblichroth, die anderen violettroth.

Phtalsäure, Meconsäure und Malachitgrün. Die Meconsäurekrystalle büschelförmig verzweigt, die Phtalsäurekrystalle mit grünen Sectoren.

Phtalsäure, Meconsäure und Modebraun. Die Phtalsäurekrystalle blau, die anderen braun, beide stark dichroitisch, die Lösung gelb.

Phtalsäure, Meconsäure und Chrysoidin. Beide Arten Krystalle werden in gleicher Weise stark gefärbt.

Meconsäure, Marineblau und Santalin. Sonderbare Auflösung der Meconsäurekrystalle in Trichiten, farblos — violett dichroitische Färbung.

Meconsäure, Phenylblau und Modebraun. Blassblau — braun — dichroitische, sehr intensive Färbung.

Hippursäure, Phtalsäure und Saffranin. Erstere färbt sich zuerst gar nicht, später blass und in anderer Nüance.

Phtalsäure, Picrinsäure und Picraminsäure. Die beiden letzteren scheinen Mischkrystalle zu bilden und die Mischung in die Phtalsäure einzuwachsen.

Hämatoxylin, Phtalsäure und Eosin. Sonderbar verzerrte Krystalle.

Phtalsäure, Hippursäure und Nigrosin. Beide Arten Krystalle intensiv gefärbt.

Phtalsäure, Nigrosin und Phosphin. Der letztere Farbstoff wird vorherrschend aufgenommen.

Hippursäure, Picrinsäure und Eosin. Nur der letztere Farbstoff wird aufgenommen.

Meconsäure, Picraminsäure und Methylenblau. Undurchsichtige Sphärokrystalle.

Hippursäure, Bernsteinsäure und Chrysaminsäure. Nur die Bernsteinsäure wird gefärbt und zwar gelb, während die Lösung röthlich ist.

Bernsteinsäure, Hippursäure und Indulin. Trichiten, welche sich an einzelnen Stellen plötzlich verdicken.

Meconsäure, Phtalsäure und Tropäolin. Aus verdünntem Alkohol farblose Meconsäurekrystalle und gleichfalls farblose, aber mit einem dichten sammetartigen Ueberzug von feinen blauen Nadeln bedeckte Phtalsäurekrystalle. Aus Propylalkohol intensiv farblos — dunkelblau dichroitische Phtalsäurekrystalle, an welche sich nach und nach in der violetten Lösung einen gelben Hof um sich erzeugend die farblosen Meconsäurekrystalle ansetzen. Daneben treten blassrothviolett — dunkelbraun dichroitische rechteckige Tafeln, hellblau — dunkelblau dichroitische Blättchen und bräunliche Sphärokrystalle auf. Schliesslich färben sich auch die Meconsäurekrystalle farblos — violett dichroitisch.

Phtalsäure, Meconsäure und Malachitgrün. Die Phtalsäure

färbt sich dunkler und verhindert, da wo sie mit Meconsäurekrystallen zusammentrifft, die Färbung der letzteren.

Phalsäure, Meconsäure und Santalin. Bei Krystallisation aus Alkoholgemisch färbt sich erstere nicht, letztere dagegen stark unter gleichzeitiger Krümmung und Verzweigung. Bei Krystallisation aus Wasser färben sich beide und wachsen zu knorrigen Klumpen zusammen.

Hippursäure, Meconsäure und Malachitgrün. Beide Krystallarten färben sich grün und erleiden Structurstörungen.

Hippursäure, Meconsäure und Magdalaroth. Beide färben sich violett unter trichitischer Zerfaserung.

Phtalsäure, Meconsäure und Methylviolett. Erstere färbt sich blau, letztere violett. Sie wachsen zu Büscheln zusammen.

Phtalsäure, Meconsäure und Magdalaroth. Erstere färbt sich farblos violett, letztere violettblau dichroitisch. Sie wachsen zu Büscheln zusammen.

Mesaconsäure, Meconsäure und Methylviolett. Erstere zieht allen Farbstoff an sich.

Hippursäure, Meconsäure und Methylviolett. Erstere dunkelblau, letztere violett, Lösung grün.

Hippursäure, Meconsäure und Tropäolin. Erstere nicht gefärbt, letztere nach und nach violett, sich schliesslich mit sehr kleinen blauen Sphärolithen bedeckend.

### Gemische von mehr als drei Stoffen.

Hippursäure, Phtalsäure, Methylviolett und Eosin. Violette Krystalle.

Succinamid, Meconsäure, Methylviolett, Modebraun, Malachitgrün und Magdalaroth. Fast undurchsichtige Sphärokrystalle.

### Bedingungen der Farbstoffaufnahme.

Ueber den Vorgang der Einlagerung kann man sich, wie schon früher beschrieben[1]), folgende Vorstellung machen. Ist beispielsweise die krystallisirende Substanz Meconsäure, der zugesetzte Farbstoff Saffranin, so besitzt die gemischte Lösung (als Lösung von Saffranin betrachtet) nicht nur einen Sättigungspunkt in Bezug auf Saffraninkrystalle, sondern auch in Bezug auf Meconsäurekrystalle. Wird nun bei fortschreitender Abkühlung der Sättigungspunkt der gefärbten Lösung (als Meconsäurelösung betrachtet) überschritten, so beginnt die Ausscheidung von Meconsäurekrystallen, solange aber die Lösung als *Saffranin*lösung betrachtet in Bezug auf die Krystalle noch

1) O. Lehmann, Wied. Ann. **13.** p. 510. 1881 u. Zeitschr. f. Kryst. **8.** p. 439. 1883, sowie Molecularphysik. **1.** p. 393 u. ff.

untersättigt ist, wachsen diese ungefärbt weiter. Erst wenn mit weiter sinkender Temperatur die Flüssigkeit als Saffraninlösung in Bezug auf die Meconsäurekrystalle ihren Sättigungspunkt erreicht, beginnt die Aufnahme von Saffranin und die bereits gebildeten Krystalle umgeben sich mit einer, bei fortgesetzt sinkender Temperatur immer dunkler werdenden gefärbten Rinde, ähnlich wie z. B. Alaun in einer mit Chromalaun gefärbten Lösung sich mit einer violetten, Chromalaun enthaltenden Rinde umgiebt.

Ist diese Ansicht zutreffend, so wird man die intensivsten Färbungen erzielen können, wenn man ein Lösungsmittel wählt, welches in höherer Temperatur den Farbstoff leicht auflöst, in niedriger Temperatur dagegen nur wenig, denn es ist anzunehmen, dass die Sättigungstemperatur der Farbstofflösung in Bezug auf Farbstoffkrystalle nicht allzusehr verschieden sei von dem in Bezug auf die zu färbenden (Meconsäure-) Krystalle. In der That erzielt man die besten Resultate mit Lösungsmitteln, welche bei gewöhnlicher Temperatur den Farbstoff nur in geringem Maasse lösen, in der Wärme dagegen reichlich. Oft genügt dazu Wasser, entweder rein, z. B. bei Meconsäure mit Tropäolin 00, oder mit soviel Salzzusatz, dass der Farbstoff bei gewöhnlicher Temperatur fast ganz „ausgesalzen" wird, z. B. bei Hippursäure und Chrysoidin. In anderen Fällen (namentlich bei alkohollöslichen Farbstoffen) bewährte sich besonders ein Gemisch von etwa gleichen Theilen Wasser, Propylalkohol und Aethylalkohol.

Wesentlich ist ferner, dass nicht etwa mit Ausscheidung der zu färbenden (Meconsäure-) Krystalle, d. h. mit sinkender Concentration der Lösung in Bezug auf diese der Farbstoff in der Flüssigkeit leichter löslich werde, ein Fall, der besonders bei salzartigen Körpern eintritt und natürlich die Ausscheidung des Farbstoffs beeinträchtigt oder völlig hindert. Man sieht dann zuweilen bei sinkender Temperatur überall in der freien Flüssigkeit kleine Farbstoffkryställchen oder Tröpfchen sich ausscheiden und die Lösung sich entfärben, während umgekehrt in der Nähe der Krystalle im „Hofe" derselben die Intensität der Färbung steigt und die bereits ausgeschiedenen Partikelchen sich wieder lösen. (Dunkle Höfe bei gelbem Blutlaugensalz mit Eosin).

Nimmt dagegen mit sinkender Concentration die Löslichkeit des Farbstoffs ab, so wird die Concentrationsänderung (Aufhebung der Uebersättigung) bei Ausscheidung der Krystalle die Farbstoffanlagerung unterstützen und man sieht in der That in allen Fällen, in welchem die Färbung auffallend stark eintritt, sich um die wachsenden Krystalle einen ganz oder nahezu farblosen Hof bilden (namentlich bei Erschwerung der Diffusion durch Zusatz von Gelatine), in welchem alle bereits ausgeschiedenen Farbstoffkrystalle, welche bei fortschreitendem Wachsthum der Krystalle von dem Hofe erreicht werden, sich wieder auflösen, ohne aber die Färbung des Hofes dadurch zu verstärken, indem eben der aufgelöste Farbstorff sofort entsprechend dem Verlaut der Niveau- und Stromlinien gegen die Krystalloberfläche hindiffundirt und sich dort gleichzeitig mit den Krystallmolecülen, mit diesen eine homogene, gefärbte Masse bildend, anlagert.

Ist die Erklärung richtig, so wird man auch erwarten dürfen, dass unter geeigneten Umständen eingebrachte Krystalle eine Lösung entfärben können, wie etwa eingebrachte Holzkohle, pflanzliche oder thierische Faser u. dergl., wenn nämlich der Sättigungspunkt der Farbstofflösung in Bezug auf die eingebrachten Krystalle schon bei einer Concentration erreicht wird, welche von der Sättigung in Bezug auf Farbstoffkrystalle noch weit entfernt ist.[1])

Ich glaube in der That beobachtet zu haben, dass Phtalsäurekrystalle in Malachitgrünlösungen (selbst in relativ verdünnten) sich mit einer dünnen grünen Haut überziehen, indess ist die Beobachtung unsicher, da Temperaturschwankungen nicht ausgeschlossen waren und eine einigermaassen dicke gefärbte Rinde naturgemäss nicht entstehen kann, da, sobald eine Schicht des Farbstoffs sich auf der Krystalloberfläche abgelagert hat, diese sich wie die Oberfläche eines Farbstoffkrystalls verhält, und gegen den Angriff durch die verdünnte Lösung nur solange geschützt ist, als die unter- und zwischengelagerten Krystallmolecüle noch wirken können. Nur eine dem Mischungsverhältniss der Substanzen in der Lösung und der Temperatur angepassten Rinde aus Mischsubstanz kann der auflösenden

1) Vgl. O. Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. 8. p. 527. 1883.

Kraft der Flüssigkeit widerstehen, eine solche kann sich aber nicht bilden, solange sich nicht gleichzeitig mit dem Farbstoff auch Krystallsubstanz aus der Lösung abscheidet. Ambronn[1]) beobachtete, dass frisch gespaltene Gyps- oder Kalkspathstücke in concentrirte Lösungen von Congoroth oder Methylenblau eingelegt, ein orientirtes Auskrystallisiren des Farbstoffs auf ihren Flächen und in feinen Spalten veranlassten und bringt damit auch die von ihm beobachtete oberflächliche dichroitische Färbung von Narceïnkrystallen beim Einlegen derselben in Jod- oder Congorothlösung in Zusammenhang. Nach eigenen Beobachtungen glaube ich annehmen zu müssen, dass sich in beiden letztgenannten Fällen zunächst eine schwerlösliche Verbindung des Farbstoffs mit dem Narceïn bildet, welche die Oberfläche der Krystalle überzieht und sie gegen weiteren Angriff schützt, indess bedarf die Erscheinung noch weiterer Aufklärung.

Von besonderem Interesse sind auch die Beobachtungen Ambronn's über die pleochroitische Färbung organischer Fasern und Membranen[2]), sowie Gallerten. Sind diese in Wissenschaft und Technik in vielfältigster Weise benutzten Färbeprocesse bei amorphen Körpern, welchen sich beispielsweise auch die Farbstoffabsorption durch Thierkohle anschliesst, ihrem Wesen nach der Krystallfärbung verwandt, so ist zu schliessen, dass jene amorphen Körper eine ungemein grosse Oberfläche, d. h. sehr viele feine Poren besitzen, eine Folgerung, welche übrigens mit den auf Grund ihrer Bildungsweise aufgestellten Ansichten[3]) in bester Uebereinstimmung steht.

Van t'Hoff[4]), welcher Mischkrystalle und amorphe Mischungen unter der gemeinsamen Bezeichnung „feste Lösungen" zusammenfasst, ist der Ansicht, dass bei Bildung derselben, ähnlich wie bei Bildung gasförmiger und flüssiger Lösungen, eine *Diffusion* des einen Bestandtheils in den anderen stattfinde, sodass also beim Einbringen von Krystallen in eine Farbstofflösung sich nicht ein dünner Niederschlag bilden,

1) Ambronn, Ber. d. d. bot. Ges. **8.** p. 114. 1889.

2) Ambronn, Ber. d. d. bot. Ges. **6.** p. 227. 1888 u. Wied. Ann. **34.** p. 340. 1888. Vgl. auch O. Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. **11.** p. 403. 1887.

3) Vgl. Molecularphysik. **1.** p. 519. 525. 545. 547 u. 567 u. ff.

4) Zeitschr. f. phys. Chem. **5.** p. 325. 1890.

sondern der Farbstoff, wenn auch langsam, so doch stetig in das Innere hinein diffundiren würde. Mir scheint diese Ansicht nicht zulässig, ja ich hatte früher[1]) die Unmöglichkeit der Diffusion geradezu als charakteristisch für den festen Zustand hingestellt. Die Existenz einer Elasticitätsgrenze scheint mir nicht vereinbar mit dem Fortwandern von Molecülen in der festen Masse, wenn auch ein Wandern einzelner Atome von Molecül zu Molecül auch bei Krystallen in gewissen Fällen als erwiesen gelten muss.[2])

Die Uebertragung der für flüssige Lösungen gefundenen gesetzmässigen Beziehungen auf Mischkrystalle und amorphe Mischungen, welche van t'Hoff erstrebt, dürfte auch ohne die Annahme einer Diffusion im festen Zustande möglich sein, wie ja auch eine Beeinflussung fester Körper hinsichtlich des Schmelzpunktes eintritt, wenn sich dieselben nur längs einer Fläche berühren[3]) und nicht miteinander gemischt sind.

Für Gallerten und organische Fasern, sowie für ähnliche fein-poröse amorphe Körper überhaupt zeigt sich, wie O. N. Witt[4]) nachgewiesen hat, allerdings eine ganz auffallende Analogie mit flüssigen Lösungen. Wird z. B. Seide in alkoholische Fuchsinlösung eingebracht, so färbt sie sich nicht; umgekehrt wird mit Fuchsin gefärbter Seide durch Alkohol das Fuchsin vollständig entzogen, ähnlich wie z. B. Wasser aus ätherischer Resorcinlösung beim Schütteln kein Resorcin aufnimmt, während Aether einer wässerigen Resorcinlösung beim Ausschütteln das Resorcin vollständig entzieht. Aus verdünntem Alkohol nimmt Seide einen Theil des Fuchsins auf, ähnlich wie Amylalkohol einer wässerigen Resorcinlösung einen Theil des Resorcins entzieht. Aus Fuchsinlösung in Wasser zieht Seide den Farbstoff vollständig an sich, ähnlich wie Aether das Resorcin aus wässeriger Lösung vollständig aufnimmt.

Ich bin nun der Meinung, dass meine Ansicht[5]) ohne die gewagte Annahme der Existenz von „festen Lösungen", d. h.

---

1) O. L., Wied. Ann. **25.** p. 180. 1885. Vgl. dagegen die spätere Definition Molecularphysik. **1.** p. 241. 1888.

2) O. L., Wied. Ann. **24.** p. 21. 1885 u. **38.** p. 396. 1889.

3) O. L., Wied. Ann. **24.** p. 5. 1885.

4) O. N. Witt, Färberzeitung 1890/91, Heft 1.

5) O. L., Zeitschr. f. Kryst. **8.** p. 527. 1883.

der Diffusion in festen Körpern, die Thatsachen ebenso gut erklärt. Aus alkoholischer Fuchsinlösung nimmt Seide kein Fuchsin auf, weil der Sättigungspunkt der Lösung in Bezug auf Seide nicht erreicht wird. Wässerige Fuchsinlösung ist in Bezug auf Seide stark übersättigt und scheidet daher rasch allen Farbstoff auf der Faser und in den feinen Poren derselben ab. Lösung in verdünntem Alkohol ist zwar ebenfalls übersättigt und scheidet Farbstoff aus, sobald aber hierdurch die Concentration unter einen bestimmten Procentgehalt gesunken ist, ist der Uebersättigungszustand nicht mehr vorhanden und die Farbstoffaufnahme ist somit beendigt.

Ich habe übrigens die Theorie der festen Lösungen auch einer directen Probe unterworfen. Krystalle von Meconsäure, welche mit violetter Fettfarbe intensiv gefärbt waren, wurden längere Zeit in Petroleumäther eingelegt, welcher die violette Fettfarbe leicht löst. Weder hierdurch, noch auch durch wiederholtes Behandeln mit heissem Benzol konnte der Farbstoff aus den mikroskopisch dünnen Blättchen ausgezogen werden. Demgemäss ist keine merkbare Diffusion des Farbstoffes in der festen Masse möglich.

Ist derselbe Farbstoff zwei verschiedenen Krystallarten dargeboten und sind die Sättigungspunkte der Lösung in Bezug auf beide verschieden, so kann sich nur eine Krystallart färben, nämlich diejenige, für welche die Lösung stärker übersättigt ist. Sie wird nämlich so viel Farbstoff an sich heranziehen, dass die Lösung in Bezug auf sie gerade gesättigt, in Bezug auf die andere Art dagegen untersättigt ist, so dass sich auf letzterer kein Niederschlag bilden kann. Die Beobachtungen bestätigen dies. Lässt man z. B. eine mit Malachitgrün gefärbte Lösung von Phtalsäure und Meconsäure in Wasser krystallisiren, so färben sich die wachsenden Meconsäurekrystalle nur da, wo nicht wachsende Phtalsäurekrystalle in der Nähe sind; überall, wo Mekonsäurekrystalle in die Höfe von Phtalsäurekrystallen hineinwachsen, bleibt die Färbung aus. Ebenso vermag ein Phtalsäurekrystall ein Stück mit Malachitgrün gefärbte Gelatinefolie, welches in die Lösung eingebracht wird, zu entfärben, da der Sättigungspunkt der Lösung für Phtalsäure höher liegt als für Gelatine.

Wie ausserordentlich viel grösser die Anziehungskraft der

Phtalsäurekrystalle als die der Gelatine auf Malachitgrün ist, zeigt sich am besten, wenn man der gefärbten Lösung Gelatine bis zur Erzielung einer zähen Masse beimischt. Um die sich bildenden stark dunkelgrünen Phtalsäurekrystalle bilden sich in der Gelatine ausgedehnte, fast völlig farblose Höfe.

Einen besonders interessanten Fall der Farbstoffaufnahme (sowie auch Aufnahme von ungefärbten Stoffen) bilden jene dem analytischen Chemiker in grosser Zahl bekannten Fälle, in welchen ein sich bildender Niederschlag eine andere in Lösung befindliche Substanz „mitreisst“.

Die schon oben citirte von Kny beobachtete Bildung eines gefärbten Niederschlags von oxalsaurem Kalk bei langsamem Zusammentreten der beiden Reagentien in einer Eosinlösung bildet ein sehr deutliches Beispiel dafür. Die Entstehung der sogenannten „Farblacke“ bildet ein Gegenstück, insofern es sich dabei wohl meist um Aufnahme von Farbstoffen in amorphe Körper handelt.

Ich brachte einen solchen Farblack, nämlich mit Eosin gefärbtes schwefelsaures Blei, in eine krystallisirende Hippursäurelösung. Die Krystalle färbten sich roth, entzogen also dem unlöslichen Farblack das Eosin (wenigstens theilweise), weil der Sättigungspunkt der Eosinlösung für die Hippursäurekrystalle höher liegt als für das amorphe schwefelsaure Blei.

### Structurstörungen.

Schon bei Besprechung des ersten Beispieles nicht isomorpher Einmischungen habe ich auf die sonderbaren Structurstörungen hingewiesen, welche durch die Aufnahme einer fremden Substanz in Krystalle erzeugt werden.[1])

Bei fortgesetzter Farbstoffbeimischung werden diese Structurstörungen oft sehr eingreifend und bewirken eine völlige Aufblätterung des Krystalls in dünne Lamellen oder Zerfaserung in sehr feine Trichiten.[2])

Vermuthlich wird durch näheres Studium dieser Structurstörungen noch manche Aufklärung über den Bau der Krystalle oder die Vertheilung der Molecularkräfte an ihrer Oberfläche zu gewinnen sein. Ich schliesse dies namentlich daraus,

1) O. Lehmann, Ztschr. f. Kryst. I, p. 489. 1877.
2) Ztschr. f. phys. Chem. 8. p. 553. 1891.

dass die Störungen im allgemeinen bei Anwendung verschiedener färbender Substanzen verschiedene sind, z. B. für einen Stoff Aufblätterung in Lamellen, für einen zweiten Bildung feiner Trichiten zur Folge haben.

Besonders auffallende Einflüsse dieser Art beobachtete ich ich bei folgenden Gemengen:

1. *Succinamid* mit Vesuvin, Methylorange, Chrysoidin, Picrinsäure, Picraminsäure, Chinon, Methylenblau, Modebraun und Isatin.

2. *Sulfocarbamid* mit Chrysoidin, Indulin, Phosphin, Fuchsin, Alkaliblau, Congoroth, Aloësäure, Purpurin, Santalin, Bordeauxroth, Anilinbraun und namentlich Hofmannsviolett und Modebraun.

3. *Bernsteinsäure* mit Drachenblut, Aloësäure und Chinin.

4. *Meconsäure* mit Karthaminsäure, Frangulinsäure, Chrysoidin, Picraminsäure, Alkaliblau, Saffranin, Alizarin, Granatbraun und Methylenblau (mit letzterem sehr dunkel gefärbte Auswüchse).

5. *Hippursäure* mit Corallin, Rosolsäure, Fluorescin und Indulin.

6. *Phtalsäure* mit Marineblau, Purpurin, Santalin, Rosolsäure, Aloësäure, Gummigutt, Drachenblut und Phosphin (mit letzterem aus gelatinehaltiger Lösung dunkel gefärbte Auswüchse).

7. *Mesaconsäure* mit Saffranin, Phosphin, Santalin, Indulin, Methylviolett und Alkaliblau.

8. *Papaverin* mit Rosolsäure, Aurantia, Fluorescin und Aloësäure.

9. *Schwefelsaures Chinin* mit Indulin und Chrysoidin.

10. *Anilsäure* mit Purpurin, Bismarckbraun und Saffranin.

11. *Veratrinsäure* mit Congoroth, Fuchsin- und Malachitgrün.

12. *Protocatechusäure* mit Indulin.

Anscheinend sind die Structurstörungen im wesentlichen identisch mit denjenigen, welche man auch bei rascher Krystallisation aus schlechten oder eingedickten Lösungsmitteln beobachtet[1]), dass wohl die eigentliche Ursache die gleiche ist.

---

1) O. Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. I. p. 479. 1877 und Molecularphysik, 1. p. 354. u. ff.

säure und Malachitgrün; Fig. 6 Hipp

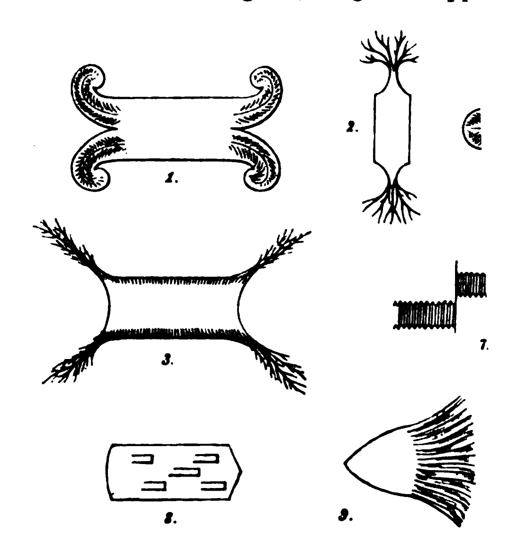


Fig. 7 Sulfoharnstoff mit Modebraun; Fi( morph) mit Gentianablau (einseitiges E mellen); Fig. 9 Papaverin mit Fluorescin seitigkeit der Structurstörung bei hemi zeigend.

Eine besonderes eigenartige Ers(

Fällen ist die Trichitenbildung bedingt durch die in Folge der Ausscheidung von Tröpfchen einer fremden Flüssigkeit an der Krystalloberfläche hervorgerufene Contactbewegung.[1]) Gleiches scheint auch für die durch Farbstoffzusätze veranlassten Auswüchse in manchen Fällen zuzutreffen. Die Tröpfchen, welche in diesem Falle die Strömungen in der Flüssigkeit durch Differenzen der Oberflächenspannung hervorrufen, sind übersättigte, vorwiegend Farbstoff enthaltende Tröpfchen, welche sich mit sinkender Temperatur aus der Lösung ausscheiden und auf der Krystalloberfläche ansetzen. Es bildet sich unter jedem solchen Tröpfchen ein Höcker, der sich rasch trichitenartig vergrössert, das Tröpfchen vor sich herschiebend und sich auf Kosten seines Farbstoffgehalts intensiv färbend, evetuell schliesslich geradezu in einen Farbstoffkrystall auswachsend.

**Dichroismus.**

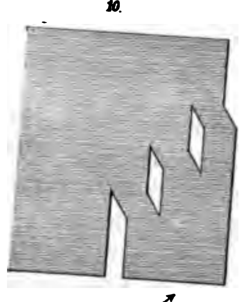
Von ganz besonderem Interesse ist die Frage nach der Ursache des Dichroismus. Wäre die Färbung der Krystalle nur bedingt durch äusserst feine regelmässig orientirt eingelagerte Farbstoffpartikelchen oder Farbstoffmolecüle[2]), so sollte man erwarten, dass sie nur der Intensität, nicht der Qualität nach verschieden wäre bei Krystallen verschiedener Substanzen, welche mit demselben Farbstoff gefärbt sind. Dies ist indess, wie man sich leicht aus der Liste der Beobachtungen überzeugen kann, und wie sich schon bei verschiedenen Modificationen derselben Substanz z. B. Protocatechusäure zeigt, im Allgemeinen nicht der Fall, wenigstens nicht dann, wenn man die Krystalle in der Lage und Form, in welcher sie sich gewöhnlich auszubilden pflegen, betrachtet. Eine genauere Untersuchung müsste allerdings etwa an kugelförmig geschliffenen Krystallen feststellen, ob nicht doch eine übereinstimmende Färbung bei bestimmter gegenseitiger Stellung vorhanden ist. Könnte man annehmen, dass es sich um relativ grobkörnige Einlagerungen handle, so wären auch Beugungserscheinungen

---

1) Vgl. Molecularphysik, 1. p. 357. u. ff.

2) Vgl. O. Lehmann, Molecularphysik 1. p. 393 und H. Ambronn, Ber. d. d. botanischen Ges. 7. p. 113. 1889.

... Druck künstlich hervo...
nicht dasjenige Maass von Gleichförm...
thatsächlich beobachtet wird. Einige ...
Hinsicht versprechen Untersuchungen ...
welche innere Verschiebungen ohne St...
hangs gestatteten, sei es künstliche Z...


10.

Deformation ähn... oder allotrope Um... catechusäure.[5]) E... ren Fall bieten d... cinamid, welche ... eines Drucks (in ... deformiren wie Fig... spiele für den 2... Protocatechusäure ... krystalle. In beide... deutliche Aenderung des Dichroismus zu beobachten, was nicht f... Spannungen spricht.

---

1) Vgl. H. Ambronn, Wied. Ann. **48**. p. 7...
2) Kundt, Pogg. Ann. Jubelbd. p. 622, 1874 ... Wied. Ann. **6**. p. 270. 1879 und Ambronn, l. c.
3) Vgl. H. Ambronn, Ber. d. d. bot. G... Die Beobachtungen an flüssigen Krystallen lasse... dass die Doppelbrechung und somit auch der Di... eine Wirkung des mechanischen Druck...

Zwischen der Intensität der Doppelbrechung und der Stärke des Dichroismus künstlich gefärbter Krystalle scheint allerdings eine gewisse Beziehung vorhanden zu sein, derart, dass der stärker gebrochene Strahl am stärksten absorbirt wird, indess bedarf dieselbe genauerer Prüfung durch specielle Versuche, und erklärt sich wohl durch die Gesetzmässigkeit der gegenseitigen Orientirung von Grundsubstanz und Farbstoff.

### Sectorenbildung.

Wie schon früher[1]) hervorgehoben wurde, ist die Farbstoffaufnahme im Allgemeinen nicht auf allen Flächen eine gleichmässige d. h. der Sättigungspunkt der Farbstofflösung in Bezug auf den Krystall ist auf verschiedenen Flächen desselben verschieden, eine Krystallkugel würde sich also nicht auf allen Punkten der Oberfläche gleichmässig mit farbiger Rinde überziehen. Die Folge hiervon ist die Ausbildung farbiger Sectoren Fig. 11, ja es scheint, z. B. bei Meconsäure gefärbt mit Methylviolett, dass auch die Orientirung der angelagerten Molecüle auf verschiedenen Flächen eine verschiedene sein kann, da sich die Sectoren nicht nur durch die Intensität der Färbung, sondern auch durch die Art derselben, zwei Sectoren blau, die anderen violett, unterscheiden.

Fälle, in welchen die Sectorenbildung deutlich hervortritt, sind ausser dem genannten beispielsweise: Meconsäure mit Magdalaroth, Purpurin, Chrysoidin oder Methylorange, Hämatoxylin mit Saffranin etc.

### Schichtkrystalle.

In manchen Fällen bilden sich ähnlich wie schon in dem ältesten von mir beobachteten Falle (Salmiak mit Kupferchlorid) Auswüchse aus regelmässig orientirt angewachsenen Kryställchen der färbenden Substanz gebildet, zuweilen auch geschichtete Krystalle aus alternirenden Lagen von Grundsubstanz und Farbstoffkrystallen gebildet. Besonders auffällig

---

1) O. Lehmann, Zeitschr. f. phys. Chem. § 3. 8. p. 552. 1891.

wurde solche regelmässig orientirte Anlagerung oder Bildung von Schichtkrystallen bei folgenden Gemengen beobachtet:

Phtalsäure mit Saffranin.
„ „ Chinon.
„ „ Methylorange.
Succinamid mit Metanitroparatoluidin.
„ „ Santalin.
„ „ Isatin.
„ „ Chinon.
„ „ Meconsäure und Methylviolett.
Maleïnsäure mit Metanitroparatoluidin.
„ „ Methylviolett.
„ „ Saffranin.
Mesaconsäure mit Metanitroparatoluidin.
„ „ Saffranin.
Anilsäure mit Metanitroparatoluidin.
Bernsteinsäure mit Chinon.
„ „ Methylorange.
Veratrinsäure mit Picraminsäure.
„ „ Chinon.
Sulfoharnstoff mit Azobenzol (neue Verbindung).
Protocatechusäure mit Metanitroparotoluidin.
„ „ Isatin.
Meconsäure mit Protocatechusäure.
„ „ Methylorange.

Findet das Wachsthum rasch statt, so ist die Zusammenlagerung in der Regel nicht streng regelmässig, sondern ganz wie sich auch von einheitlichen Krystallen ungenau orientirte und gekrümmte Zweige ablösen, so setzen sich auch die fremden Moleküle ungenau orientirt an und es entsteht ein wirres Conglomerat, das sich im wesentlichen nur noch durch seine Eigenschaft zu wachsen als Krystall charakterisirt. (Beispiele: Phtalsäure oder Bernsteinsäure, oder Meconsäure mit Metanitroparatoluidin, Hämatoxylin mit Picraminsäure, Bernsteinsäure mit Picrinsäure u. s. w.).

Nachdem oben bemerkt wurde, dass auch amorphe Körper wie Gelatine etc. insofern die Eigenschaft haben zu wachsen, als sich beispielsweise Farbstoffe bei Ueberschreitung des

Sättigungspunktes an sie ansetzen, erscheint es merkwürdig, warum amorphe Körper nicht auch durch Ansetzen gleichartiger Moleküle ähnlich wie Krystalle sich vergrössern können. Der Grund dürfte darin zu suchen sein, dass sie sich von den Krystallen nicht einfach durch die Anordnung, sondern auch durch die Art der Moleküle unterscheiden,[1]) so dass unter gewöhnlichen Umständen die krystallisirbare Substanz niemals einen Sättigungspunkt in Bezug auf die amorphe erreichen kann.

### Farblose Mischkrystalle.

Bei Mischungen von Meconsäure und Bernsteinsäure, ebenso bei Meconsäure und Succinamid beobachtete ich unter Umständen Bildung ähnlicher verworrener Aggregate, wie sie soeben für Gemenge farbloser und farbiger Substanzen beschrieben wurden. Das Auftreten derselben weist darauf hin, dass die genannten Stoffe in beschränktem Maasse Mischkrystalle bilden können. Durch weiteres Suchen nach solchen Structurstörungen beim Zusammenkrystallisiren farbloser Substanzen würde es voraussichtlich möglich sein, auch Fälle der Bildung farbloser Mischkrystalle nicht isomorpher Stoffe in grösserer Zahl aufzufinden.[2])

### Einfluss von Verdickungsmitteln.

Da Verdickungsmittel, welche einer krystallisirenden Lösung zugesetzt werden, ähnliche Structurstörungen bei den wachsenden Krystallen erzeugen wie die Aufnahme von Farbstoffen, schien es von Interesse zu untersuchen, was geschieht, wenn beide Stoffe zugleich zugesetzt werden. Das Ergebniss war, dass die Krystalle dann sehr grosse Neigung zur Sphärolithenbildung erhalten, sich etwas intensiver färben und sehr breite, fast farblose Höfe um sich erzeugen. Ein sehr schönes Präparat war z. B. Meconsäure mit Methylviolett und Gelatine. Die Krystalle waren blau, die Lösung grün. Ebenfalls sehr gute Resultate gab Meconsäure mit Malachitgrün und Gelatine, ferner Phtalsäure mit Malachitgrün und Gelatine, wobei sich neben den sehr intensiv grün gefärbten gewöhnlichen Krystallen

---

1) Vgl. Molecularphysik. 1. p. 703 u. ff.

2) Hierher gehören auch die von Warburg durch Elektrolyse nachgewiesenen Mischkrystalle von Quarz und Natronwasserglas.

noch messinggelb glänzende, grauviolette, stark dichroitische ausbildeten. Weitere gute Präparate wurden erhalten mit Phtalsäure, Gelatine und Fuchsin oder Phosphin, Hofmannsviolett, Modebraun, Alkaliblau, ferner mit Hippursäure, Meconsäure, Tropäolin 00 und Gelatine. In letzterem Falle schieden sich gelbbraune Krystalle aus violetter Lösung aus.

Ob in diesen Fällen ausser dem Farbstoff auch etwas von dem Verdickungsmittel einkrystallisirt und vielleicht geradezu die Structurstöruugen durch das Verdickungsmittel allein auf solchen Einlagerungen beruhen, mag dahingestellt bleiben. Es scheint sogar nicht undenkbar, dass in manchen Fällen etwas von dem Lösungsmittel in variablem Verhältniss einkrystallisirt.

### Schlussbemerkungen.

Die Möglichkeit Krystalle zu färben und die auftretenden Unterschiede bei veränderter Wahl von Farbstoff und Krystall dürften für analytische Zwecke, insbesondere für die Krystallanalyse in manchen Fällen grossen Nutzen gewähren. Man wird auch vielleicht im Stande sein aus einem Gemisch von Farbstoffen einen durch eine krystallisirbare Substanz zu isoliren, sei es um sein Vorhandensein zu beweisen oder ihn zu reinigen.

Für Demonstrationen über Krystallwachsthum bietet die Färbung der Krystalle den grossen Vortheil, dass man dieselben deutlich aus der Lösung hervortretend zeigen kann, während sonst insbesondere bei geringer Differenz der Brechungsexponenten von Krystallen und Lösung die Contouren zuweilen sehr schwer zu erkennen sind.

Den grössten Nutzen darf man aber wohl von einem näheren Studium der Sättigungserscheinungen, der Structurstörungen und des Dichroismus für die Erkenntniss der Wirkungsweise der Molekularkräfte und des Krystallaufbaues erhoffen.

Karlsruhe, 31. October 1893.

---

## 4. *Ueber die Phasenänderung des Lichtes bei der Reflexion an Metallen; von P. Drude.*

(Fortsetzung von Wied. Ann. 50. p. 595.)

---

### II. Theoretischer Theil.

12. *Allgemeine Formeln für die Intensität des an zwei dünnen Schichten beliebiger Medien reflectirten Lichtes.*

Es soll die in der Ueberschrift genannte Aufgabe behandelt werden, weil wir dadurch den Schlüssel zur theoretischen Behandlung aller im „experimentellen Theil“ besprochenen Beobachtungen gewinnen.

Die Medien, welche successive vom Lichtstrahl durchlaufen werden, seien 0, 1, 2, 3 genannt. Sie sollen in parallelen Ebenen aneinandergrenzen; ihre gemeinsame Normale sei als $z$-Richtung genommen, positiv gerechnet im Sinne der Fortpflanzung des einfallenden Lichtes. Die Dicken der Medien 1 und 2 seien $l_1$ und $l_2$.

In jedem Medium, abgesehen vom Medium 3, giebt es einen einfallenden, nach der positiven $z$-Axe sich fortpflanzenden Wellenzug und einen reflectirten Wellenzug, welcher sich nach der negativen $z$-Axe fortpflanzt. Für senkrechte Incidenz lauten daher die Gleichungen des Lichtvectors für die in den vier Medien einfallenden Wellen:

$$(11)\quad \begin{cases} s_0{}^e = E\, e^{\frac{i}{\tau}(t - \pi_0 z)}, \qquad s_1{}^e = D_1\, e^{\frac{i}{\tau}(t - \pi_1 z)}, \\ s_2{}^e = D_2\, e^{\frac{i}{\tau}(t - \pi_2 z)}, \qquad s_3{}^e = D_3\, e^{\frac{i}{\tau}(t - \pi_3 z)}, \end{cases}$$

dagegen für die in den drei ersten Medien reflectirten Wellen:

$$(12)\quad \begin{cases} s_0{}^r = R_0\, e^{\frac{i}{\tau}(t + \pi_0 z)}, \qquad s_1{}^r = R_1\, e^{\frac{i}{\tau}(t + \pi_1 z)}, \\ s_2{}^r = R_2\, e^{\frac{i}{\tau}(t + \pi_2 z)}, \end{cases}$$

dabei ist $\tau = T / 2\pi$, wo $T$ die Schwingungsdauer des angewandten Lichtes ist, $t$ bedeutet die Zeit, $i$ die imaginäre

Einheit. Es sind im allgemeinsten Falle $\pi_0$, $\pi_1$, $\pi_2$, $\pi_3$ complexe Zahlen, nämlich es ist:

$$(13)\quad \begin{cases} \pi_0 = \dfrac{1}{\sqrt{\alpha_0}} = \dfrac{n_0(1 - i\varkappa_0)}{V}, & \pi_1 = \dfrac{1}{\sqrt{\alpha_1}} = \dfrac{n_1(1 - i\varkappa_1)}{V}, \\ \pi_2 = \dfrac{1}{\sqrt{\alpha_2}} = \dfrac{n_2(1 - i\varkappa_2)}{V}, & \pi_3 = \dfrac{1}{\sqrt{\alpha_3}} = \dfrac{n_3(1 - i\varkappa_3)}{V}, \end{cases}$$

wobei $n_0$, $n_1$, $n_2$, $n_3$, die Brechungsexponenten der vier Medien gegen den leeren Raum bedeuten, für welchen die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichtes mit $V$ bezeichnet ist. Die $\varkappa$ heissen die Absorptionsindices der vier Medien, die Producte $n\varkappa$ ihre Absorptionscoefficienten. — Die durch die Gleichungen (13) definirten complexen Grössen $\alpha_0$, $\alpha_1$, $\alpha_2$, $\alpha_3$ sollen kurz die (complexen) optischen Constanten der vier Medien genannt werden.

Die Grössen $E$, $D_1$, ... $R_1$ ... sind ebenfalls im allgemeinen Falle complexe Grössen. Ohne Beschränkung der Allgemeinheit kann man aber $E$ als reell annehmen. Es bedeutet dann $E$ die Amplitude des einfallenden Lichtes. Bringt man $R_0$ in die Form:

$$(14)\qquad R_0 = \mathrm{R}_0\, e^{i\Delta_{01}},$$

$D_1$ in die Form: $D_1 = \mathrm{D}_1\, e^{i\Delta'_{01}}$, wo $\mathrm{R}_0$, $\mathrm{D}_1$, $\Delta_{01}$, $\Delta'_{01}$ reelle Grössen sind, so bedeuten $\mathrm{R}_0$ und $\mathrm{D}_1$ die Amplituden des an der Grenze 01 reflectirten und des gebrochenen Lichtes, $\Delta_{01}$ und $\Delta'_{01}$ die durch Reflexion und Brechung an dieser Grenze herbeigeführten Phasenbeschleunigungen.

Die eigentliche Bedeutung der Formeln (11) und (12) ist, dass der Lichtvector $s$ in den verschiedenen Medien gleich dem reellen Theile der auf der rechten Seite jener Gleichungen stehenden complexen Grössen ist. — Man kann aber zweckmässig, um Mühe zu sparen, die Rechnung so durchführen, dass $s$ den complexen Grössen selbst gleich gesetzt wird, und am Schlusse der Rechnung, wenn es sich um die Discussion irgend welcher physikalischen Verhältnisse, z. B. der Lichtintensität des reflectirten Lichtes, handelt, wieder zu der eigenlichen Bedeutung der Formeln (11) und (12) zurückkehren, und in den Schlussgleichungen die reellen von den imaginären Bestandtheilen trennen.

An den Grenzen der Medien 0, 1, 2, 3 z. B. an der Grenze 01, sind nun, wenn man die Rechnung für den Fresnel'schen Lichtvector durchführen will, folgende Bedingungen zu erfüllen:

$$(15)\quad s_0^e + s_0^r = s_1^e + s_1^r, \qquad \frac{\partial}{\partial z}(s_0^e + s_0^r) = \frac{\partial}{\partial z}(s_1^e + s_1^r);$$

für den Neumann'schen Lichtvector gelten die Grenzbedingungen:

$$(16)\quad s_0^e + s_0^r = s_1^e + s_1^r, \qquad \alpha_0 \frac{\partial}{\partial z}(s_0^e + s_0^r) = \alpha_1 \frac{\partial}{\partial z}(s_1^e + s_1^r).$$

Diese Grenzbedingungen liefern alle mechanischen Theorien, wie die electromagnetische Lichttheorie.[1] Sie haben in allen bisher der Beobachtung unterzogenen Fällen der Erfahrung gut entsprochen. Ob man das Formelsystem (15) oder das System (16) anwendet, macht für die Berechnung der in unserem Falle beobachteten Erscheinungen keinen Unterschied.[2] Ich will die Formeln (16) benutzen, um den Anschluss an eine frühere Arbeit[3] von mir zu gewinnen, in welcher die Rechnung nur für drei Medien 0, 1, 2 durchgeführt ist.

Besitzen die successiven drei Grenzflächen der vier Medien 0, 1, 2, 3 die $z$-Coordinaten: 0, $l_1$, $l_1 + l_2$, so folgt aus den Gleichungen (11), (12) und (16), da nach (13) $\alpha_0 \pi_0 = (1/\pi_0)$, $\alpha_1 \pi_1 = (1/\pi_1)$ etc.

$$(17)\quad \begin{cases} E + R_0 = D_1 + R_1, \\ D_1 e^{-\frac{i}{\tau}\pi_1 l_1} + R_1 e^{+\frac{i}{\tau}\pi_1 l_1} = D_2 e^{-\frac{i}{\tau}\pi_2 l_1} + R_2 e^{+\frac{i}{\tau}\pi_2 l_1}, \\ D_2 e^{-\frac{i}{\tau}\pi_2 (l_1 + l_2)} + R_2 e^{+\frac{i}{\tau}\pi_2 (l_1 + l_2)} = D_3 e^{-\frac{i}{\tau}\pi_3 (l_1 + l_2)}. \end{cases}$$

$$(18)\quad \begin{cases} E - R_0 = \frac{\pi_0}{\pi_1}(D_1 - R_1), \\ D_1 e^{-\frac{i}{\tau}\pi_1 l_1} - R_1 e^{+\frac{i}{\tau}\pi_1 l_1} = \frac{\pi_1}{\pi_2}\left(D_2 e^{-\frac{i}{\tau}\pi_2 l_1} - R_2 e^{+\frac{i}{\tau}\pi_2 l_1}\right), \\ D_2 e^{-\frac{i}{\tau}\pi_2 (l_1 + l_2)} - R_2 e^{+\frac{i}{\tau}\pi_2 (l_1 + l_2)} = \frac{\pi_2}{\pi_3} D_3 e^{-\frac{i}{\tau}\pi_3 (l_1 + l_2)}. \end{cases}$$

1) Vgl. P. Drude, Gött. Nachr. Nr. **10.** p. 366. 1892.
2) P. Drude, l. c. p. 410.
3) P. Drude, Wied. Ann. **43.** p. 126. 1891.

$$2 D_2 e^{\frac{i}{\tau}\pi_2 (l_1 + l_2)} = D_3 e^{-\frac{i}{\tau}\pi_3 (l_1 + l_2}$$

Durch entsprechende Subtractio[n] und (18) folgt dagegen:

$$(20) \begin{cases} 2 R_0 = D_1 \left(1 - \frac{\pi_0}{\pi_1}\right) + R_1 \left(1 + \right. \\ 2 R_1 e^{+\frac{i}{\tau}\pi_1 l_1} = D_2 e^{-\frac{i}{\tau}\pi_2 l_1} \left(1 - \frac{\pi_1}{\pi_2}\right. \\ 2 R_2 e^{+\frac{i}{\tau}\pi_2 (l_1 + l_2)} = D_3 e^{-\frac{i}{\tau}\pi_3 (l_1 + l_2)} \end{cases}$$

Nach den Gleichungen (19) und (20) sowohl $E$ wie $R_0$ als nur abhängig von $l$ Division der beiden so entstehenden heraus und es resultirt mit Benutzung

$$(21) \quad \begin{cases} p_1 = e^{+\frac{i}{\tau}\pi_1 l_1}, \qquad q_1 = e \\ p_2 = e^{+\frac{i}{\tau}\pi_2 l_2}, \qquad q_2 = e \end{cases}$$

$$(22) \begin{cases} -\frac{R_0}{E} = \frac{p_1 (\pi_0 - \pi_1) [p_2 (\pi_1 + \pi_2) (\pi_2 + \pi_3)}{p_1 (\pi_0 + \pi_1) [p_2 (\pi_1 + \pi_2) (\pi_2 + \pi_3)} \\ \qquad \frac{+ q_1 (\pi_0 + \pi_1)) [p_2 (\pi_1 - \pi_2) (\pi_2 + \pi_3)}{+ q_1 (\pi_0 - \pi_1) [p_2 (\pi_1 - \pi_2) (\pi_2 + \pi_3)} \end{cases}$$

13. *Es sei nur das Medium 2 ein*

Fall ist bei den mit den ...

$$(23)\qquad p_1 = e^{i\beta_1},\quad q_1 = e^{-i\beta_1},\quad p_2 = \sigma \, . \, e^{i\beta_2},\quad q_2 = \frac{1}{\sigma} e^{-i\beta_2}.$$

wo $\beta_1$, $\beta_2$ und $\sigma$ reelle Grössen bezeichnen.

Nach den Gleichungen (21) und (13) muss sein

$$(24)\qquad \beta_1 = \frac{\pi_1 l_1}{\tau} = \frac{2\pi n_1 l_1}{T V} = 2\pi \frac{l_1}{\lambda_1},$$

wo $\lambda_1$ die Wellenlänge des angewandten Lichtes im Medium 1 bedeutet; ferner:

$$(25)\qquad \sigma = e^{2\pi n \varkappa \frac{l_2}{\lambda}},\quad \beta_2 = 2\pi n \frac{l_2}{\lambda},$$

wo $\lambda$ die Wellenlänge des angewandten Lichtes im freien Aether bedeutet.

Schliesslich mag zur Abkürzung gesetzt werden:

$$(26)\begin{cases} p_2(\pi_1 + \pi_2)(\pi_2 + \pi_3) + q_2(\pi_1 - \pi_2)(\pi_2 - \pi_3) = A + B i, \\ p_2(\pi_1 - \pi_2)(\pi_2 + \pi_3) + q_2(\pi_1 + \pi_2)(\pi_2 - \pi_3) = C + D i, \end{cases}$$

wo $A$, $B$, $C$, $D$ reelle Grössen sind.

Es soll nun die Intensität des reflectirten Lichtes discutirt werden. Dieselbe ist proportional dem Quadrat der Amplitude $\mathrm{R}_0$, d. h. (nach (14)) dem Quadrat des Moduls der complexen Grösse $R_0$. Das Verhältniss $J_r : J_e$ der Intensitäten des reflectirten und des einfallenden Lichtes wird also erhalten, indem man die Gleichung (22) mit ihrer conjugirt complexen multiplicirt. Da nun $p_1$ und $q_1$ conjugirt complex sind, so entsteht:

$$\frac{J_r}{J_e} = \frac{p_1(\pi_0 - \pi_1)(A + B i) + q_1(\pi_0 + \pi_1)(C + D i)}{p_1(\pi_0 + \pi_1)(A + B i) + q_1(\pi_0 - \pi_1)(C + D i)} \cdot \frac{q_1(\pi_0 - \pi_1)(A - B i) + p_1(\pi_0 + \pi_1)(C - D i)}{q_1(\pi_0 + \pi_1)(A - B i) + p_1(\pi_0 - \pi_1)(C - D i)}.$$

Durch Ausführung der Multiplication erhält man, da nach (23) $p_1^2 + q_1^2 = 2\cos 2\beta_1$, $p_1^2 - q_1^2 = 2 i \sin 2\beta_1$ ist:

$$\frac{J_r}{J_e} = \frac{(\pi_0 - \pi_1)^2(A^2 + B^2) + (\pi_0 + \pi_1)^2(C^2 + D^2) + 2\cos 2\beta_1(\pi_0^2 - \pi_1^2)(A C + B D) + 2\sin 2\beta_1(\pi_0^2 - \pi_1^2)(A D - B C)}{(\pi_0 - \pi_1)^2(C^2 + D^2) + (\pi_0 + \pi_1)^2(A^2 + B^2) + 2\cos 2\beta_1(\pi_0^2 - \pi_1^2)(A C + B D) + 2\sin 2\beta_1(\pi_0^2 - \pi_1^2)(A D - B C)}.$$

oder schliesslich:

$$(27)\qquad \frac{J_r}{J_e} = 1 - \frac{4\pi_0\pi_1(A^2 + B^2 - C^2 - D^2)}{(\pi_0 - \pi_1)^2(C^2 + D^2) + (\pi_0 + \pi_1)^2(A^2 + B^2) + 2(\pi_0^2 - \pi_1^2)[\cos 2\beta_1(A C + B D) + \sin 2\beta_1(A D - B C)]}$$

Bei den angestellten Versuchen ist nun $l_1$, d. h. $\beta_1$, als variabel anzusehen. Die Intensität $J_r$ des reflectirten Lichtes wird daher ein Minimum, wenn der Nenner des auf der rechten Seite von (27) stehenden Bruches ein Minimum wird, d. h. falls ist

$$(28)\quad \begin{cases} [\cos 2\beta_1 (AC + BD) + \sin 2\beta_1 (AD \\ \qquad - BC)] (\pi_0^2 - \pi_1^2) = \text{Minimum}. \end{cases}$$

Bei den unter § 1—4 aufgeführten Versuchen, d. h. bei der Reihenfolge Glas-Luft-Silber-Glas der Medien ist nun $\pi_0 > \pi_1$, die Interferenzfransen liegen daher an solchen Dicken $l_1$ des Luftkeils, für welche ist:

$$(29)\quad \cos 2\beta_1 (AC + BD) + \sin 2\beta_1 (AD - BC) = \text{Min}.$$

Dagegen ist bei den unter § 5 aufgeführten Versuchen, d. h. bei der Reihenfolge Luft-Glas-Silber-Luft der Medien, $\pi_0 < \pi_1$, daher liegen die Interferenzfransen an Stellen des Glaskeils, für welche ist:

$$(30)\quad \cos 2\beta_1 (AC + BD) + \sin 2\beta_1 (AD - BC) = \text{Max}.$$

Durch Differentiation des auf der linken Seite von (29) und (30) stehenden Ausdrucks ergiebt sich nun, dass derselbe einen Minimal- resp. Maximalwerth annimmt für

$$(31)\qquad \operatorname{tg} 2\beta_1 = \frac{AD - BC}{AC + BD}$$

und zwar ist nach dem Vorzeichen, welches die Ausdrücke $AD - BC$ und $AC + BD$ besitzen, leicht zu beurtheilen, für welchen von den beiden der Gleichung (31) genügenden Werthen von $\beta_1$ die linke Seite von (29) ein Minimum wird, d. h. negativ, und für welchen Werth von $\beta_1$ ein Maximum, d. h. positiv. — Es handelt sich jetzt also nur noch um Bestimmung der Grössen $AC + BD$ und $AD - BC$,

14. Setzt man in den Gleichungen (26) die Werthe für $p_2$, $q_2$, $\pi_1$, $\pi_2$, $\pi_3$ nach (23) und (13) ein und lässt den gemeinsamen Factor $1/V^2$ fort, auf den es nicht weiter ankommt, so entsteht:

$$A + Bi = \sigma \cdot e^{i\beta_1}(n_1 + n - in\varkappa)(n - in\varkappa + n_3) + \frac{1}{\sigma} e^{-i\beta_1}(n_1 - n \\ + in\varkappa)(n - in\varkappa - n_3),$$

$$C + Di = \sigma \cdot e^{i\beta_1}(n_1 - n + in\varkappa)(n - in\varkappa + n_3) + \frac{1}{\sigma} e^{-i\beta_1}(n_1 + n \\ - in\varkappa)(n - in\varkappa - n_3).$$

Den Werth für $C - Di$ erhält man, wenn man in der letzten Gleichung $i$ mit $-i$ vertauscht. Es ist also:

$$C - Di = \sigma . e^{-i\beta_2}(n_1 - n - in\varkappa)(n + in\varkappa + n_3)$$
$$+ \frac{1}{\sigma} e^{i\beta_2}(n_1 + n + in\varkappa)(n + in\varkappa - n_3).$$

Multiplicirt man diese Gleichung mit der für $A + Bi$ erhaltenen Gleichung, so entsteht auf der linken Seite:

$$AC + BD - i(AD - BC).$$

Man erhält also die Werthe von $AC + BD$ und $AD - BC$ einzeln, wenn man in dem Resultat die reellen und imaginären Bestandtheile voneinander trennt. Man gewinnt so:

$$(32)\quad \left\{ \begin{aligned} AC + BD &= (n_1^2 - n^2 - n^2\varkappa^2)\Big[\sigma^2\left((n + n_3)^2 + n^2\varkappa^2\right) \\ &\quad + \frac{1}{\sigma^2}\left((n - n_3)^2 + n^2\varkappa^2\right)\Big] + 2(n_1^2 + n^2 \\ &\quad + n^2\varkappa^2)\left[\cos 2\beta_2 (n^2 + n^2\varkappa^2 - n_3^2)\right. \\ &\quad \left. - \sin 2\beta_2\, 2n\varkappa . n_3\right], \\ \frac{AD - BC}{2n_1} &= n\varkappa\Big[\sigma^2\left((n + n_3)^2 + n^2\varkappa^2\right) - \frac{1}{\sigma^2}\left((n - n_3)^2\right. \\ &\quad \left. + n^2\varkappa^2\right)\Big] - 2n\left[\cos 2\beta_2 . 2n\varkappa n_3 + \sin 2\beta_2 (n^2\right. \\ &\quad \left. + n^2\varkappa^2 - n_3^2)\right]. \end{aligned} \right.$$

15. Bevor die mitgetheilten Formeln auf weitere specielle Fälle angewandt werden, soll die Phasenänderung $\Delta_{12}$ berechnet werden, welche das Licht durch Reflexion an einer Metallschicht der Dicke $l_2$ erfährt, welche von den Medien 1 und 3 umgeben ist. — Dieser Fall der Reflexion an nur einer dünnen Schicht lässt sich sofort aus der allgemeinen Formel (22), welche für die Reflexion an zwei dünnen Schichten gilt, ableiten, wenn man in jener Formel die Dicke der zweiten Schicht als unendlich gross annimmt und sie mit einer derartigen Absorption behaftet denkt, dass von ihrer Hinterfläche kein Licht mehr nach vorn reflectirt wird. Es hat dies den Effect, dass nach (21) $p_2$ unendlich gross wird und $q_2$ verschwindet. Folglich wird nach (22):

$$-\frac{R_0}{E} = \frac{p_1(\pi_0 - \pi_1)(\pi_1 + \pi_2) + q_1(\pi_0 + \pi_1)(\pi_1 - \pi_2)}{p_1(\pi_0 + \pi_1)(\pi_1 + \pi_2) + q_1(\pi_0 - \pi_1)(\pi_1 - \pi_2)}$$

Vertauscht man nun die Indices 0, 1, 2 mit den Indices 1, 2, 3, da dieses die successive vom Licht durchstrahlten Medien sein sollen, so wird der Zähler dieser letzten Gleichung mit $C + Di$ der Formel (26), der Nenner mit $A + Bi$ identisch. Bringt man ferner $R_0$ nach (14) auf die Form $R_0 . e^{i\Delta_{12}}$, so bedeutet $\Delta_{12}$ die durch Reflexion herbeigeführte Phasenbeschleunigung. Es ist also

$$-\frac{R_0 e^{i\Delta_{12}}}{E} = \frac{C + Di}{A + Bi} = \frac{AC + BD + i(AD - BC)}{A^2 + B^2},$$

folglich

$$\operatorname{tg} \Delta_{12} = \frac{AD - BC}{AC + BD}. \tag{33}$$

Da $\cos \Delta_{12} = -(AC + BD)$, $\sin \Delta_{12} = -(AD - BC)$ ist, so ist $\Delta_{12}$ identisch mit dem durch die Gleichung (29) und (31) bestimmten Winkel $2\beta_1$, dagegen um $\pi$ verschieden von dem durch die Gleichungen (30) und (31) bestimmten Winkel $2\beta_1$.

16. Die bei der Combination Glas — Luft — Silber — Glas sichtbaren Interferenzfransen liegen nach § 13 an denjenigen Stellen des zwischen vorderer Glasplatte und Silber befindlichen Luftkeils, für welche die Dicke (wir haben dieselbe im „experimentellen Theil" $l_1'$ genannt) den Werth hat:

$$\frac{l_1'}{\lambda} + \frac{h}{2} = \frac{\beta_1}{2\pi} = \frac{\Delta_{12}}{4\pi}, \tag{34}$$

wo $h$ eine ganze Zahl ist.

Erfolgt die Reflexion nicht am Silber, sondern an einem vom Silber entblösstem Streifen $A$, so treten Interferenzfranzen auf an Stellen des Luftkeils, für welche seine Dicke (wir haben sie oben $l_1 + l_2$ genannt) den Werth hat:

$$\frac{l_1 + l_2}{\lambda} + \frac{h'}{2} = 0. \tag{35}$$

Durch Subtraction der Gleichungen (34) und (35) folgt:

$$\frac{l_1' - l_1}{\lambda} - \frac{l_2}{\lambda} + \frac{h - h'}{2} = \frac{\beta_1}{2\pi} = \frac{\Delta_{12}}{4\pi}.$$

Nun ist oben auf p. 599, Bd. 50 Gleichung (4) gezeigt, dass die relative Fransenverschiebung $\delta r$ gleich $2(l_1' - l_1/\lambda)$ ist. Multiplicirt man daher die letzte Gleichung mit 2 und lässt die ganze Zahl $h - h'$ fort, auf die es weiter nicht ankommt, so entsteht:

$$\delta r - 2\frac{l_2}{\lambda} = \frac{2\beta_1}{2\pi} = \frac{\Delta_{12}}{2\pi}. \tag{36}$$

Diese Gleichung ist aber identisch mit der oben im „experimentellen Theil" angegebenen Gleichung (5), da für den Neumann'schen Vector $\Delta_{10} = 0$ ist. — Durch diese Erörterungen erfährt daher jetzt die obige Gleichung (5) ihre strengere Begründung, indem auch die innerhalb der Luft- und Silberschicht stattfindenden vielfachen Reflexionen berücksichtigt sind.

Die bei der Combination Luft—Glas—Silber—Luft sichtbaren Interferenzfranzen liegen nach § 13 an denjenigen Stellen des Glaskeils, für welche die Dicke den Werth hat (wir haben sie oben $l_0'$ genannt)

$$(37) \qquad \frac{l_0'}{\lambda_0} + \frac{h}{2} = \frac{\beta_1}{2\pi} = \frac{\Delta_{02}}{4\pi} + \frac{1}{4}.$$

Dabei bedeutet $\Delta_{02}$ die Phasenbeschleunigung, welche durch Reflexion an der Combination Glas—Silber—Luft herbeigeführt wird.

Die Interferenzfransen innerhalb eines vom Silber nicht belegten Streifens $A$ der Glashaut liegen an den Stellen, für welche ihre Dicke den Werth hat:

$$(38) \qquad \frac{l_0}{\lambda_0} + \frac{h'}{2} = 0.$$

Durch Subtraction beider Gleichungen (37) und (38) folgt:

$$\frac{l_0' - l_0}{\lambda_0} + \frac{h - h'}{2} = \frac{\beta_1}{2\pi} = \frac{\Delta_{02}}{4\pi} + \frac{1}{4}.$$

Nun ist nach Formel (9') auf p. 614, Bd. 50 $2(l_0' - l_0/\lambda_0)$ gleich der relativen Fransenverschiebung $\delta r$. Multiplicirt man daher die letzte Gleichung mit 2 und lässt wiederum die ganze Zahl $h - h'$ fort, so entsteht

$$(39) \qquad \delta r = \frac{2\beta_1}{2\pi} = \frac{\Delta_{02} + \pi}{2\pi}.$$

Diese Gleichung ist aber identisch mit der oben angegebenen Formel (10), da für den Neumann'schen Vector die bei der Reflexion an der Grenze Glas—Luft herbeigeführte Phasenänderung $\Delta_{01}$ gleich $\pm\pi$ ist.

17. *Reflexion an Glas—Luft — massives Silber.* In diesem Falle ist mit ausreichender Näherung in (32) $n_1 = 1$ zu setzen. Berücksichtigen wir zunächst den Fall, dass die Dicke $l_2$ des Silbers sehr beträchtlich sei (Reflexion an massiver Silber-

schicht, vgl. oben § 1—4), so ist nach (25) $\sigma$ als sehr gross anzunehmen. In (32) sind daher nur die mit $\sigma^2$ multiplicirten Glieder massgebend. Es ist also $AC + BD$ negativ, da für alle Metalle $n^2 + n^2 \varkappa^2 > 1$ ist, $AD - BC$ ist positiv. Folglich ist nach (29) $\cos 2\beta_1$ positiv, $\sin 2\beta_1$ negativ.

Nach (31) wird

$$(40) \qquad \operatorname{tg} 2\beta_1 = -\frac{2n\varkappa}{n^2 + n^2\varkappa^2 - 1}$$

Ich habe früher[1]) aus den Reflexionsparametern massiven Silbers, welche, wie oben p. 619, Bd. 50 angegeben ist, nahe übereinstimmen mit den Reflexionsparametern, welche die benutzten Silberschichten besassen, berechnet $n\varkappa = 3{,}67$, $n = 0{,}181$, $n^2 + n^2\varkappa^2 = 13{,}5$. Durch Einsetzen dieser Werthe in (40) erhält man:

$$\operatorname{tg} 2\beta_1 = -0{,}586, \quad 2\beta_1 = -30{,}4^0 = -2\pi . 0{,}0845.$$

Der Neumann'sche Vector erfährt also bei der Silberreflexion in Luft eine Phasenverzögerung von 30,4°, oder von 0,0845 Wellenlängen.

Aus (36) berechnet sich:

$$\delta r - 2\frac{l_2}{\lambda} = \frac{\Delta_{12}}{2\pi} = -0{,}0845.$$

Der theoretische Werth von $\beta_1$ hängt, wie die Gleichung (40) zeigt, wesentlich von der Grösse $n\varkappa$, d. h. dem Absorptionscoefficienten des Silbers ab, da der Brechungsexponent $n$ des Silbers sehr klein ist und sein Quadrat gegen das von $n\varkappa$ nicht ins Gewicht fällt.[2])

Durch directe Beobachtungen über die Absorption des durch eine dünne Silberschicht hindurch gehenden Lichtes ist nun der Absorptionscoefficient $n\varkappa$ etwas kleiner gefunden, als der hier angenommene Werth 3,67, der aus den Reflexionsparametern gewonnen ist. So ist nach Wernicke[3]) für Natriumlicht $n\varkappa$ im Mittel 3,26. Setzt man diesen Werth in die Formel (40) oder (40') ein, so würde folgen:

$$2\beta_1 = -34{,}2^0 \text{ und } \delta r - \frac{2l_2}{\lambda} = -0{,}095.$$

1) P. Drude, Wied. Ann. 39. p. 537. 1890.

2) Vernachlässigt man $n^2$ neben $n^2\varkappa^2$, so folgt aus (40) die einfache Relation $\operatorname{cotg} \beta_1 = \operatorname{cotg} \frac{1}{2}\Delta_{12} = -n\varkappa$. (40').

3) Wernicke, Pogg. Ann. Erg.-Bd. 8. p. 75. 1878.

Der oben auf p. 611, Bd. 50 angegebene, beobachtete Werth $-0{,}088$ liegt also fast gerade in der Mitte zwischen denjenigen beiden Werthen, welche nach der Theorie für $n\varkappa = 3{,}67$ und $n\varkappa = 3{,}26$ berechnet werden. — Nach Rathenau[1]) ist der Absorptionscoefficient $n\varkappa$ des Silbers wesentlich kleiner, er soll zwischen 1,5 und 1,8 liegen. Diese Zahlen würden keine Uebereinstimmung mit den hier angestellten Experimenten ergeben. Denn aus ihnen würde folgen $\operatorname{tg} 2\beta_1 = -1{,}885$, $2\beta_1 = -62{,}1^0$, $\delta r - (2\,l_2/\lambda_1) = -0{,}172$. Ich halte die von Rathenau gemachte Angabe für $n\varkappa$ entschieden für zu klein, da sie auch mit den Reflexionsparametern massiven Silbers unvereinbar ist. Sieht man also von dieser Rathenau'schen Zahl für $n\varkappa$ ab, *so besteht eine gute Uebereinstimmung zwischen Theorie und Erfahrung.*

18. *Reflexion an Luft — Gas — massives Silber.* Dieser Fall unterscheidet sich von dem im vorigen Paragraphen behandelten dadurch, dass $n_1$ nicht gleich 1, sondern gleich dem Brechungsexponenten des Glases (gegen den freien Aether oder gegen Luft) ist.

Die Lage der Interferenzfranzen auf den mit Silber belegten Stellen des Glases ist aus den Gleichungen (30) und (31) zu entnehmen. Aus letzterer folgt:

$$(41) \qquad \operatorname{tg} 2\beta_1 = -\frac{2\,n\,k\,.\,n_1}{n^2 + n^2 k^2 - n_1^2},$$

aus ersterer folgt, dass $\cos 2\beta_1$ negativ, $\sin 2\beta_1$ positiv sein muss.

Vernachlässigt man in (41) wiederum $n^2$ neben $n^2\varkappa^2$, was bei Silber zulässig ist, so folgt:

$$(41') \qquad \operatorname{cotg} \beta_1 = \operatorname{tg} \tfrac{1}{2} \varDelta_{02} = n\varkappa : n_1 .$$

Unter Zugrundelegung der Werthe $n\varkappa = 3{,}67$, $n_1 = 1{,}5$ folgt aus (41') $\operatorname{cotg}\beta_1 = 2{,}43$; $\beta_1 = 67{,}7^0$; $2\beta_1 = 2\pi\,.\,0{,}376$.

Der Neumann'sche Vector erfährt also bei der Silberreflexion in Glas eine Beschleunigung $\varDelta_{02}$ von 0,876, oder eine Verzögerung von 0,124 Wellenlängen.

Nach (39) wird $\delta r = +0{,}376$. Aus dem Wernicke'schen Werthe $n\varkappa = 3{,}26$ folgt $\delta r = +0{,}363$. — Beide so berechneten

---

1) Rathenau, Die Absorption des Lichtes in Metallen. Berlin. Dissert. 1889.

Werthe schliessen den beobachteten Werth von $\delta r$, der im Mittel auf p. 616, Bd. 50 angegeben ist zu + 0,365, ein, ***sodass wiederum eine gute Uebereinstimmung zwischen Theorie und Erfahrung besteht.***

19. *Reflexion an Glas — Luft — Jodsilber — Glas.* Für diesen Fall ist in (32) $x = 0$, $\sigma = (1/\sigma) = 1$, $n_1 = 1$ zu setzen. Dadurch wird

$$(42)\quad \begin{cases} \dfrac{AC+BD}{2} = -(n^2-1)(n^2+n_3^2)+(n^2+1)(n^2-n_3^2)\cos 2\beta_2 \\ \dfrac{AD-BC}{2} = -2n(n^2-n_3^2)\sin 2\beta_2 . \end{cases}$$

$n$ bedeutet den Brechungsexponenten der Jodsilberschicht (2,15). $n_3$ den des Glases (1,5); $AD - BC$ ist also je nach dem Werthe von $\beta_2$, d. h. der Dicke der Jodsilberschicht, positiv oder negativ, dagegen ist $AC + BD$ beständig negativ, wie deutlich hervor geht aus der Umgestaltung:

$$(43)\quad \frac{AC+BD}{2} = -2\left[n^2(n_3^2-1)\cos^2\beta_2 + (n^4-n_3^2)\sin^2\beta_2\right].$$

Die Interferenzfransen liegen also auf der Jodsilberschicht an den Dicken des Luftkeils, für welche nach (31) sein muss:

$$(44)\qquad \operatorname{tg} 2\beta_1 = \frac{2n(n^2-n_3^2)\sin\beta_2\cos\beta_2}{n^2(n_3^2-1)\cos^2\beta_2+(n^4-n_3^2)\sin^2\beta_2},$$

und zwar ist nach (29) $\cos 2\beta_1$ beständig positiv.

Auf Grund der Zahlen: $n = 2{,}15$, $n_3 = 1{,}5$ folgt aus (42):

$$\operatorname{tg} 2\beta_1 = \frac{10{,}24\sin 2\beta_2}{25{,}0 - 13{,}4\cos 2\beta_2}$$

Nach dieser Formel ergiebt sich folgende Zusammengehörigkeit zwischen $\beta_2$ und $\beta_1$:

| $\beta_2$ | 0 | 10° | 20° | 30° | 40° | 50° | 60° | 70° | 80° |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\beta_1$ | 0 | +7,8° | +12,0° | +13,0° | +12,0° | +10,1° | +7,8° | +5,3° | +2,7° |
| $\beta_2$ | 90 | 100° | 110° | 120° | 130° | 140° | 150° | 160° | 170° |
| $\beta_1$ | 0 | −2,7° | −5,3° | −7,8° | −10,1° | −12,0° | −13,0° | −12,0° | −7,8° |

Um nun für irgend eine Dicke $l_2'$ der Jodsilberschicht die relative, zu beobachtende Fransenverschiebung $\delta r$ zu berechnen, muss man zunächst nach (25) den dieser Dicke entprechenden

Werth von $\beta_2$ aufsuchen. So ist z. B. für $l_2'/\lambda = 0{,}0129$ $\beta_2 = 10^0$, daher $\beta_1 = 7{,}8^0$. Nach (30) ist daher die relative Fransenverschiebung

$$\delta r = \frac{2\,\beta_1}{2\,\pi} + 2\,\frac{l_2'}{\lambda} = 0{,}0693.$$

In dieser Weise ist die Tabelle II der p. 607, Bd. 50 berechnet. In der That enthält ihre zweite Zeile die Angabe, dass für $l_2'/\lambda = 0{,}013$ der zugehörige Werth von $\delta r$ sein soll: $\delta r = +0{,}069$.

20. *Reflexion an Glas — Luft — dünnes Silber — Glas.* Allgemeine Resultate für die Lage der Interferenzfransen an der Kombination: Glas — Luft — Metall — Glas gegen die Interferenzfransen an der Kombination: Glas — Luft — Glas lassen sich aus den Formeln (32) nicht schöpfen. Es kommt auf die speciellen Werthe der optischen Constanten der absorbirenden Schicht (des Metalls) an, um erkennen zu können, in welcher Weise die relative Fransenverschiebung von der Dicke des Metalls abhängt.

Es ergiebt sich nun für die oben benutzten Werthe der optischen Constanten des Silbers und für $n_1 = 1$ aus den Formeln (32), dass $AC + BD$ beständig, d. h. für alle Werthe von $l_2$ negativ, $AD - BC$ beständig positiv ist. Nach (29) und (31) liegt daher der Winkel $2\,\beta_1$ im vierten Quadranten, d. h. sein cos ist positiv, sein sin ist negativ.

Da $2\,\beta_1$ nach § 15 die physikalische Bedeutung der Phasenbeschleunigung $\Delta_{12}$ besitzt, welche das Licht durch Reflexion an einer auf Glas liegenden dünnen Silberschicht in Luft erfährt, so mag vielleicht eine nähere Angabe darüber von Interesse sein, in welcher Weise $\Delta_{12}$ mit der Dicke $l_2$ der Silberschicht nach der Theorie variiren soll.

Unter Zugrundelegung der Zahlen

$$n\varkappa = 3{,}67\,; \quad n^2 + n^2\varkappa^2 = 13{,}5; \quad n = 0{,}181\,; \quad n_3 = 1{,}5, \quad n_1 = 1$$

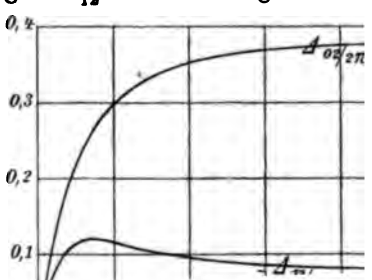
ergiebt sich aus (32) und (31) die auf der folgenden Seite enthaltene Tabelle.

Die mit $\delta r$ überschriebene Colonne enthält die Werthe der relativen Fransenverschiebung, wie sie aus (36) folgen.

Es ergiebt sich also nach der Theorie das eigenthümliche Verhalten, dass die durch Reflexion an einer dünnen Silberschicht herbeigeführte Phasenverzögerung $-\Delta_{12}$ mit wachsen-

| | | |
|---|---|---|
| 0,0000 | 0,0 | − 0,0 |
| 0,0005 | 0,3 | − 0,01 |
| 0,0025 | 1,5 | 0,05 |
| 0,0050 | 2,9 | 0,08 |
| 0,0075 | 4,4 | 0,10 |
| 0,0100 | 5,9 | 0,11 |
| 0,0125 | 7,4 | 0,11 |
| 0,0150 | 8,8 | 0,11 |
| 0,0175 | 10,3 | 0,11 |
| 0,0200 | 11,8 | 0,11 |
| 0,03 | 17,7 | 0,10 |
| 0,04 | 23,6 | 0,09 |
| 0,05 | 29,5 | 0,09 |
| 0,06 | 35,4 | 0,08 |
| 0,07 | 41,3 | 0,08 |
| 0,08 | 47,1 | 0,08 |
| 0,09 | 53,0 | 0,08 |
| 0,10 | 58,9 | 0,085 |
| 0,20 | 117,8 | 0,084 |

Der der Tabelle VII entsprechen verzögerung $-\Delta_{12}$ ist in der Figur 4 zu



Dicken $l_2$ positiv ausfällt. Dieses entspricht dem von Wiener beobachteten Verhalten dünner Silberschichten, welcher, wie auf p. 622, Bd. 50 angegeben ist, $\delta r$ negativ fand $= -0,07$ $l_2 = 29 . 10^{-6}$ mm. Nach der Tabelle müsste allerdings die für dem entsprechende Dicke noch geringer gewesen sein, nämlich gleich $12 . 10^{-6}$ mm. — Für $l_2 = 35 . 10^{-6}$ mm fand Wiener $\delta r = 0$, was einigermaassen der Tabelle VII entspricht.

Die Tabelle VII stimmt aber nicht zu den von mir an dünnen Silberschichten gefundenen Resultaten. Ich habe, wie oben p. 622, Bd. 50 angegeben ist, $\delta r$ für alle Dicken $l_2$ positiv gefunden, und speciell für

$$l_2 = 36{,}3 . 10^{-6}\,\text{mm} \qquad \delta r = +\,0{,}037$$
$$l_2 = 28\ \ . 10^{-6}\,\text{mm} \qquad \delta r = +\,0{,}005$$
$$l_2 = 12\ \ . 10^{-6}\,\text{mm} \qquad \delta r = +\,0{,}040.$$

Während das erste dieser Resultate mit den Angaben der Tabelle VII übereinstimmt, so widersprechen ihr die beiden letzten und überhaupt das Resultat, dass ich bei keiner Dicke der Silberschicht eine negative Fransenverschiebung im Betrage von $-0{,}09$ beobachtet habe, welche der Beobachtung nicht hätte entgehen können, wenn sie vorhanden gewesen wäre.

Zur Erklärung des Widerspruches zwischen Theorie und Beobachtung kann man zwei verschiedene Wege einzuschlagen versuchen:

1. Kann man annehmen, dass das Silber auf beiden Seiten eine optisch vom Silber verschiedene Oberflächenschicht besitzt, welche aber so dünn sein muss, dass durch sie weder die Phasenverzögerung an der massiven Silberschicht, noch die oben auf p. 619, Bd. 50 besprochenen Reflexionsparameter merklich geändert werden.

2. Kann man annehmen, es besitze die Silberschicht nur von einer gewissen Dicke an wirklich die optischen Constanten einen massiven Silberschicht, dagegen für geringere Dicken andere Constanten, deren Werthe man aus Experimenten mit massiven Silberschichten nicht entnehmen kann. Die optischen Constanten an diesen dünneren Stellen wären zu entnehmen aus der an ihnen beobachteten relativen Fransenverschiebung mit Hülfe der Gleichungen (32).

Beide Erklärungsversuche sind im Wesentlichen nicht sehr von einander verschieden. Denn wenn man mit Annahme der

Hypothese (1) irgend welche Oberflächenschichten von geeigneter optischer Natur auf dem Silber annimmt, so heisst das, dass an sehr dünnen Stellen der Silberschicht die optischen Constanten variiren mit der Tiefe, bis zu welcher man in die Schicht eindringt. Eine solche, sehr dünne Schicht, deren optische Natur in verschiedenen Tiefen eine verschiedene ist, kann man nun aber, wie im nächsten Paragraphen ausführlicher besprochen werden soll, hinsichtlich ihres optischen Effectes bei senkrechter Incidenz des einfallenden Lichtes stets ersetzt denken durch eine Schicht derselben Dicke, deren optische Constanten in jeder Tiefe ein und denselben Werth haben. der ein gewisser Mittelwerth der optischen Constanten der inhomogenen Schicht ist. Dieser Mittelwerth der optischen Constanten muss nun andererseits auch mit Annahme der Hypothese (2) zu berechnen sein, und es bleibt also die Möglichkeit offen, das Resultat, welches man für die optischen Constanten einer sehr dünnen Silberschicht aus der Hypothese (2) erhält, durch die Anwesenheit von Oberflächenschichten zu erklären.

Analytisch lassen sich die Consequenzen aus der Hypothese (2) leicht ziehen. Nach ihr sollen die Constanten $n$ und $n\varkappa$ des Silberbelags so bestimmt werden, dass der Erfahrung genügt wird, nach welcher $\delta r$ für sehr kleine Silberdicken, auch wenn sie noch so gering sind, positiv bleibt.

Wenn nun $l_2$ so gering gegen $\lambda$ ist, dass man $l_2^2$ gegen $\lambda^2$ vernachlässigen kann, so wird nach (25)

$$(45)\quad \begin{cases} \sigma^2 = 1 + 4\pi n\varkappa\dfrac{l_2}{\lambda}, \quad \dfrac{1}{\sigma^2} = 1 - 4\pi n\varkappa\dfrac{l_2}{\lambda}, \\ \cos 2\beta_2 = 1, \quad \sin 2\beta_2 = 4\pi n\dfrac{l_2}{\lambda}. \end{cases}$$

Setzt man diese Werthe in die Formeln (32) ein. so entsteht:

$$(46)\quad \begin{cases} AC + BD = -4(n^2 + n^2\varkappa^2)\left(n_3^2 - n_1^2 + 8\pi n^2\varkappa n_3\dfrac{l_2}{\lambda}\right), \\ \dfrac{AD - BC}{2n_1} = 8\pi(n^2 + n^2\varkappa^2)\dfrac{l_2}{\lambda}(n_3^2 + n^2\varkappa^2 - n^2). \end{cases}$$

Aus (31) entsteht

$$(46')\qquad tg\, 2\beta_1 = -\frac{4\pi n_1(n_3^2 + n^2\varkappa^2 - n^2)\dfrac{l_2}{\lambda}}{n_3^2 - n_1^2 + 8\pi n^2\varkappa n_3\dfrac{l_2}{\lambda}}$$

oder bis auf erste Ordnung in $l_2/\lambda$:

$$(47) \qquad 2\beta_1 = -4\pi \frac{l_2}{\lambda} \frac{n_1(n_3^2 + n^2\varkappa^2 - n^2)}{n_3^2 - n_1^2}.$$

Da $n_1 = 1$, $n_3 = 1{,}5$ ist, so ist $AC + BD$ nach (46) negativ, d. h. $\cos 2\beta_1$ ist nach (29) positiv und $2\beta_1$ wird also thatsächlich durch die Formel (47) gegeben (d. h. es ist nicht $\pm\pi$ hinzuzufügen).

Aus (36) und (47) bestimmt sich die relative Fransenverschiebung $\delta r$ zu:

$$(48) \qquad \delta r = \frac{2\beta_1}{2\pi} + \frac{2l_2}{\lambda} = \frac{2l_2}{\lambda} \frac{n^2 - n^2\varkappa^2 - 1}{n_3^2 - 1}.$$

Damit $\delta r$ positiv sei, ist also erforderlich, dass

$$n^2 > 1 + n^2\varkappa^2$$

ist, d. h. es muss sein

$$(49) \qquad n > 1, \quad \varkappa < 1.$$

Aus dem bei der Combination Glas—Luft—Silber—Glas beobachteten Verhalten der Interferenzfransen, demzufolge dieselben stets innerhalb eines von Silber entblössten Streifens $A$ an dünneren Stellen des Luftkeils liegen, als ausserhalb $A$, folgt also, *dass der Brechungsexponent einer als optisch homogen gedachten Schicht, welche im optischen Effect einen sehr dünnen Silberbelag* (dünner als $10^{-6}$ mm), *ersetzen kann, grösser als 1, der Absorptionsindex derselben kleiner als 1 ist.*[1]) — Wenn die optischen Constanten von diesen Werthen mit wachsender Dicke der Schicht allmählich zu den Werthen der optischen Constanten massiven Silbers übergehen, so folgt aus (31) und (32) dasselbe Verhalten für die relative Fransenverschiebung $\delta r$, wie ich es beobachtet habe.

21. *Ersetzbarkeit einer inhomogenen, dünnen Schicht durch eine homogene von gleicher Dicke.* Wenn eine von Oberflächenschichten umkleidete Silberschicht sehr dünn ist, so kann man das ganze System von Schichten als eine einzige Oberflächenschicht auffassen, deren optische Natur mit der Tiefe variirt, oder — wie wir kurz sagen wollen — als eine inhomogene dünne Schicht. Die Reflexion an zwei Schichten $J_1$ und $J_2$,

1) Der Absorptionsindex des massiven Silbers hat den Werth $\varkappa = 22$.

rechter Incidenz des Lichtes (für wel
abhängt von den zwei Grössen:

(50) $$A = \int d\,l, \qquad B =$$

wobei $d\,l$ die Dicke einer unendlich d
flächenschicht bedeutet, in welcher
Constante (vgl. pag. 78) den Werth $\alpha$
Integrale über die ganze Oberflächensc

In den Formeln (50) hat $A$ die B
dicke der Oberflächenschicht. Nennen
man daher im optischen Effect eine in
schicht von der Gesammtdicke $l_2$ ersetz
Schicht der Dicke $l_2$, deren optische
den Werth haben muss:

(51) $$\frac{l_2}{\alpha'} = \int \frac{d\,l}{\alpha}.$$

Setzt man für $\alpha$ den aus den Gleichung
ein, so folgt aus (50) für den Brechung
Absorptionsindex $\varkappa'$ der homogenen Sc

(52) $$n'^2 (1 - \varkappa'^2) = \frac{\int d\,l\,n^2 (1}{\int d} \qquad n'^2 \varkappa' = \frac{\int d\,l\,n^2 \varkappa}{\int d\,l}$$

*exponenten der optisch aequivalenten homogenen Schicht gleich ist dem Mittelwerthe der Quadrate der Brechungsexponenten der inhomogenen Schicht.*

Wir wollen zur Abkürzung den Ausdruck $n^2(1 - \varkappa^2)$ den *Brechungsparameter* [1]) nennen. Die erste der Formeln (52) sagt dann aus, dass der Brechungsparameter der aequivalenten homogenen Schicht gleich ist dem Mittelwerthe der Brechungsparameter der inhomogenen Oberflächenschicht.

Nach den Formeln (49) ist dieser Mittelwerth der Brechungsparameter positiv und grösser als 1.

Wie aus den Formeln der citirten früheren Arbeit hervorgeht, ist bei schiefer Incidenz des einfallenden Lichtes eine optisch inhomogene dünne Schicht hinsichtlich ihres optischen Effectes nicht mehr durch eine optisch homogene Schicht ersetzbar.

22. *Reflexion an Luft — Glas — dünnes Silber — Luft.* Legen wir in den Formeln (32), in denen $n_1 = 1{,}5$; $n_3 = 1$ zu setzen ist, für $n$ und $n\varkappa$ die Werthe der optischen Constanten massiven Silbers zu Grunde, so zeigt die numerische Rechnung, dass $AD - BC$ für alle Dicken $l_2$ des Silbers positiv ist. $AC + BD$ ist für sehr kleine $l_2$ positiv, für grössere $l_2$ negativ. Nach (30) und (31) liegt daher der Winkel $2\beta_1$ anfangs, für sehr kleine $l_2$, im ersten Quadranten, später, für grössere $l_2$, im zweiten Quadranten. Da nach § 15 die bei der Reflexion Glas — dünnes Silber — Luft herbeigeführte Phasenbeschleunigung $\Delta_{02}$ sich um $\pi$ von $2\beta_1$ unterscheidet, so liegt also $\Delta_{02}$ für kleine $l_2$ im dritten Quadranten, für grössere $l_2$ im vierten Quadranten.

Folgende Tabelle lehrt die Abhängigkeit der relativen Fransenverschiebung $\delta r = 2\beta_1 / 2\pi$ von der Dicke $l_2$ der Silberschicht kennen, wie sie aus den Formeln (31) und (32) unter Annahme der Werthe $n\varkappa = 3{,}67$; $n^2 + n^2\varkappa^2 = 13{,}5$; $n = 0{,}181$; $n_1 = 1{,}5$; $n_3 = 1$ folgt. Die zu der Dicke $l_2$ zugehörige Phasenbeschleunigung $\Delta_{02} / 2\pi$ wird, wie die Formel (39) lehrt, aus $\delta r$ durch Addition von 0,5 gefunden.

---

1) Derselbe hat nach der electromagnetischen Lichttheorie für sehr lange (electrische) Wellen die Bedeutung der Dielectricitätsconstanten.

Tabelle VIII.

| $l_2/\lambda$ | $l_2\ 10^6$ mm | $\delta r = 2\beta_1/2\pi$ | $l_2/\lambda$ | $l_2\ 10^6$ mm | $\delta r = 2\beta_1/2\pi$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0,0000 | 0,0 | 0 | 0,0200 | 11,8 | 0,295 |
| 0,0005 | 0,3 | + 0,016 | 0,03 | 17,7 | 0,331 |
| 0,0025 | 1,5 | 0,082 | 0,04 | 23,6 | 0,350 |
| 0,0050 | 2,9 | 0,147 | 0,05 | 29,5 | 0,362 |
| 0,0075 | 4,4 | 0,194 | 0,06 | 35,4 | 0,368 |
| 0.0100 | 5,9 | 0,213 | 0,08 | 47,1 | 0,372 |
| 0,0125 | 7,4 | 0,248 | 0,10 | 58,9 | 0,374 |
| 0,0150 | 8,8 | 0,268 | ∞ | ∞ | 0,376 |
| 0,0175 | 10,3 | 0,284 | | | |

Die obere Curve der Figur 4 auf p. 90 stellt die Resultate der Tabelle VIII dar. Dieselben können wohl den von Wernicke gemachten Beobachtungen (vgl. oben p. 624, Bd. 50) entsprechen, dagegen durchaus nicht dem von Wiener gefundenen Resultate, welches ich bestätigt fand (vgl. p. 623, Bd. 50), dass $\delta r$ für sehr geringe Dicken $l_2$ der Silberschicht negativ ist und mit wachsenden Dicken $l_2$ durch negative Werthe hindurch sich dem Werthe $\delta r = + 0{,}365$ nähert, welcher an massiver Silberschicht beobachtet wird.

Für sehr geringe Dicken der absorbirenden Schicht leitet man aus (46′) ab, wenn man darin $n_3 = 1$ setzt

$$(53) \qquad tg\, 2\beta_1 = \frac{4\pi n_1 (1 + n^2 \varkappa^2 - n^2)}{n_1^2 - 1} \cdot \frac{l_2}{\lambda}.$$

$n_1$ bedeutet den Brechungsexponenten des Glases ($n_1 = 1{,}5$).

Nach (46) ist $AC + BD$ für kleine $l_2$ positiv, daher nach (30) $\cos 2\beta_1$ positiv. Nach (46) ist $AD - BC \gtreqless 0$, je nachdem $1 + n^2\varkappa^2 - n^2 \gtreqless 0$ ist. Aus (53) folgt daher:

$$(54) \qquad \frac{2\beta_1}{2\pi} = \delta r = \frac{2 n_1 (1 + n^2 \varkappa^2 - n^2)}{n_1^2 - 1} \cdot \frac{l_2}{\lambda}.$$

Damit $\delta r$ für sehr geringe Dicken $l_2$ negativ sei, sind also wiederum die Ungleichungen (49) erforderlich: $n > 1$, $\varkappa < 1$, d. h. *auch aus den an der Combination Luft-Glas-Silber-Luft angestellten Beobachtungen gewinnen wir das Resultat, dass der mittlere Brechungsparameter sehr dünner Silberschichten grösser als 1 ist,* gerade wie es auch im vorigen Paragraphen aus den an der Combination Glas-Luft-Silber-Glas angestellten Beobachtungen geschlossen war.

Um die Beobachtungen vollständig wiederzugeben, genügt

hier aber noch nicht die aufgestellte Bedingung, dass für sehr geringe Dicken $n^2 - n^2\varkappa^2 > 1$ ist. Denn es könnte nach ihr noch eintreten, dass anfangs zwar, d. h. für sehr kleine $l_2$, $\delta r$ negativ ist, dass dagegen mit wachsendem $l_2$ $\delta r$ wieder Null wird und sich von der positiven Seite aus dem an der massiven Silberschicht stattfindenden Werth $\delta r = + 0{,}365$ nähert. Soll sich aber, wie es beobachtet wird, $\delta r$ durch negative Werthe hindurch diesem Grenzwerthe nähern, d. h. dem Werthe $\delta r = - 0{,}635$ (was dieselbe Fransenlage bedeutet wie $\delta r = + 365$), so muss für eine gewisse Dicke der Werth $\delta r = - 0{,}5$, d. h. $2\beta_1 = - \pi$ vorkommen. Es muss also $AD - BC$ verschwinden, während nach (30) $AC + BD$ schon negativ ist; mit anderen Worten: der Zeichenwechsel von $AC + BD$ muss schon für geringere Dicken $l_2$ eintreten, als der von $AD - BC$.

Allgemeine Relationen für die Constanten $n$ und $n\varkappa$ lassen sich mit Benutzung dieser Bedingungen aus den Formeln (32) deshalb nicht bequem ableiten, weil man nicht mehr mit genügender Annäherung eine Entwickelung jener Formeln bis auf erste Ordnung in $l_2/\lambda$ vornehmen kann. Man überzeugt sich daher am besten durch rechnerisches Probiren, dass man für gewisse Werthsysteme $n$ und $n\varkappa$ die aufgestellte Bedingung befriedigen kann, für gewisse Werthsysteme indessen nicht, obwohl ihr Brechungsparameter grösser als 1 ist.

Durch dieses Probiren zeigt sich, dass, wenn man es erreichen will, dass die optischen Constanten des Silberbezuges schon für sehr geringe Dicken in die des massiven Silbers übergehen sollen, dann der anfängliche Werth von $n$, der also für die dünnsten Stellen des Silberbezuges stattfindet, sehr gross sein muss, und zwar erheblich grösser als der Brechungsexponent $n_1$ des Glases. — In der Tabelle IX ist ein Werthsystem $n$ und $n\varkappa$ angeführt, welches die Beobachtungen erklären würde. Es ist angenommen, dass in sehr geringen Dicken (bis zu $l_2 = 2{,}9 \,.\, 10^{-6}$ mm) die optischen Constanten des Ueberzuges die Werthe haben: $n = 4$; $n\varkappa = 2{,}82$. Von der Dicke $l_2 = 2{,}9 \,.\, 10^{-6}$ mm an ist angenommen, dass dieser Ueberzug an Dicke nicht mehr wachse, sondern sich auf ode in ihm Silber mit normalen optischen Constanten befinde. Die optischen Constanten $n$ und $n\varkappa$ sind daher als dementsprechende Mittelwerthe nach den Formeln (52) berechnet. Diese Rech-

nung bezieht sich auf das Intervall $l_2 = 2{,}9 \,.\, 10^{-6}$ mm bis zu $l_2 = 5{,}9 \,.\, 10^{-6}$ mm. Von der Dicke $l_2 = 8{,}8 \,.\, 10^{-6}$ mm an sind die Werthe $n$ und $n\varkappa$ des massiven Silbers angenommen, bei der Dicke $l_2 = 7{,}4 \,.\, 10^{-6}$ mm ist willkürlich ein Zwischenwerth für $n$ und $n\varkappa$ eingeführt.

Tabelle IX.

| $l_2/\lambda$ | $l_2 \,.\, 10^6$ mm | $n$ | $n\varkappa$ | $\delta r = 2\beta_1/2\pi$ |
|---|---|---|---|---|
| 0,0000 | 0,0 | — | — | 0,000 |
| 0,0025 | 1,5 | 4,00 | 2,82 | – 0,110 |
| 0,0050 | 2,9 | 4,00 | 2,82 | – 0,400 |
| 0,0075 | 4,4 | 2,80 | 2,80 | – 0,562 |
| 0,0100 | 5,9 | 1,44 | 2,92 | – 0,731 |
| 0,0125 | 7,4 | 0,70 | 3,20 | – 0,747 |
| 0,0150 | 8,8 | 0,18 | 3,67 | – 0,732 |
| 0,0175 | 10,3 | 0,18 | 3,67 | – 0,716 |
| 0,02 | 11,8 | 0,18 | 3,67 | – 0,705 |
| 0,03 | 17,7 | 0,18 | 3,67 | – 0,669 |
| 0,05 | 29,5 | 0,18 | 3,67 | – 0,638 |
| 0,08 | 47,1 | 0,18 | 3,67 | – 0,628 |
| $\infty$ | $\infty$ | 0,18 | 3,67 | – 0,624 |

Die Tabelle zeigt, dass wirklich $\delta r$ durch negative Werthe hindurch den Grenzwerth – 0,624 erreicht, allerdings nicht auf dem kürzesten Wege, sondern durch das Maximum – 0,747 hindurch. — Ich habe nicht genauer untersucht, ob man durch andere Wahl der optischen Constanten $n$ und $n\varkappa$ dieses Maximum von $\delta r$ vermeiden oder abflachen kann. Ich halte ersteres nicht für wahrscheinlich. — Es wäre von Interesse, die Beobachtungen darauf hin zu prüfen, ob sie ebenfalls ein solches Maximum aufweisen. Bei den von mir benutzten Silberschichten war der Dickenzuwachs nicht allmählich genug, um diese Frage mit Sicherheit entscheiden zu können.

23. Bei Berechnung der Tabelle IX ist angenommen, dass von der Dicke $l_2 = 0{,}015\,\lambda$ an die Constanten $n$ und $n\varkappa$ die normalen Werthe des massiven Silbers besässen. Es würde der Wirklichkeit mehr entsprechen, wenn man auch zwischen dem massiven Silber und der Glasplatte eine Oberflächenschicht annimmt, deren optische Wirkung an sehr dünnen Stellen der Silberbelegung sozusagen allein übrig bleibt und welche die unnormalen Werthe $n = 4$, $n\varkappa = 2{,}82$ an diesen Stellen hervorruft. — Da diese Oberflächenschicht beide Seiten des sich

normal verhaltenden Silbers bedecken muss, so ergiebt sich aus der Tabelle IX, dass die Dicke derselben auf jeder Seite des Silbers die Hälfte von 0,005 $\lambda$, d. h. 0,0025 $\lambda$ betragen würde. Eine solche Oberflächenschicht ist so dünn, dass dadurch die oben p. 619, Bd. 50 besprochenen Reflexionsparameter nicht merklich geändert werden können und ebensowenig der an der massiven Silberschicht sich ergebende Werth der relativen Fransenverschiebung. Die diesem Fall entsprechenden Formeln gebe ich nicht an, weil sie zu complicirt sind und zu viel Raum beanspruchen; ich möchte nur bemerken, dass sich die Rechnungen völlig durchführen lassen.

Es ist also wirklich möglich, die beobachteten Erscheinungen durch Annahme einer sehr dünnen Oberflächenschicht (von $1:400\,\lambda$ Dicke $= 1{,}3\,.\,10^{-6}$ mm), welche auf die Erscheinungen an massiven Silberschichten keinen merkbaren Einfluss hat, zu erklären. Der Brechungsexponent derselben muss grösser als 1 sein, der Absorptionsindex kleiner als 1.

Die Annahme einer Uebergangsschicht zwischen Silber und Glas, für welche $n > 1$, $\varkappa < 1$ ist, ist streng genommen von vornherein, ohne Anstellung besonderer Ueberlegungen, nothwendig, da die optische Natur des Glases stetig und ohne Sprung in die des Silbers übergehen muss. Das Merkwürdige der hier gewonnenen Resultate liegt aber (abgesehen von dem grossen Werth des Brechungsexponenten der Uebergangsschicht, der, falls dieselbe hinreichend dünn sein soll, stets grösser als der des Glases sein muss, um theoretisch die Beobachtungen zu erklären) darin, dass für sehr dünne Stellen der Belegung, an welchen aber immer schon eine Jodreaction zu constatiren ist, die man also schon versilbert nennen wird, die unnormale Oberflächenschicht entweder allein übrig bleibt, oder wenigstens im optischen Effect dermaassen über die normale Silberhaut überwiegt, dass der Mittelwerth des Brechungsparameters positiv und grösser als 1 ist, während er für normales Silber den Werth von etwa $-13{,}5$ besitzt. — Würde die unnormale Oberflächenschicht, welche zwischen Glas und normalem massiven Silber vorhanden ist, in gleichem Verhältniss an Dicke abnehmen, wie die Dicke der normalen Silberschicht, so würde der mittlere Brechungsparameter der Belegung auch an den dünnsten Stellen negativ sein. Eine

solche Belegung müsste also das durch die Tabelle VIII gekennzeichnete Verhalten für $\delta r$ zeigen, wie es Wernicke auch beobachtet haben will. Die Fig. 5 stellt eine Silberbelegung schematisch dar, welche letzteres Verhalten zeigen muss, dagegen die Fig. 6 eine Silberbelegung, welche das von Wiener und mir beobachtete Verhalten hinsichtlich $\delta r$ aufweisen muss. Die unnormale Oberflächenschicht ($O$) und die normale Silberschicht ($S$) sind durch verschiedene Schraffirung gekennzeichnet.

24. Aus dem Erörterten folgt, dass der soeben besprochene und oben im § 11 erwähnte Gegensatz zwischen den Wernicke'schen und Wiener'chen Versuchen, sowie zwischen dem in § 10 besprochenen von Wiener und mir erhaltenen Resultat (bei der Reflexion in Luft an Silber) erklärt werden kann aus einem verschiedenen Verhalten äusserst dünner Silberschichten, den dünnsten Ausläufern einer Silberbelegung. Es

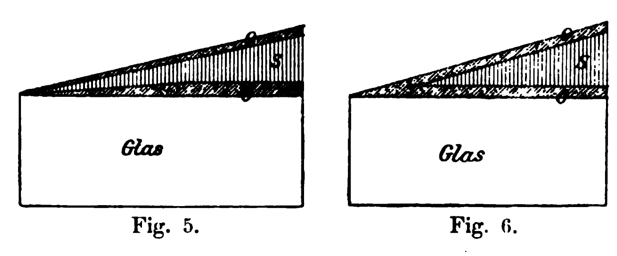



Fig. 5. Fig. 6.

erscheint wohl denkbar, dass dieselben sich in Wirklichkeit verschieden verhalten können je nach gewissen Zufälligkeiten, z. B. der Geschwindigkeit der Silberabscheidung oder der Reinheit der Glasfläche. Lässt man diese Möglichkeit offen, so erscheinen die verschiedenen Angaben der Beobachter nicht als Gegensätze, die einander ausschliessen; es braucht also nach dieser Auffassung bei keiner der angegebenen Beobachtungen ein Irrthum seitens des Beobachters vorzuliegen.

25. Es wäre von grosser Wichtigkeit, wenn man durch das optische Verhalten sehr dünner Silberbezüge auch in anderer, als der besprochenen Beziehung nachweisen könnte, dass ihr mittlerer Brechungsparameter positiv und grösser als 1 ist. Versuche im durchgehenden Lichte über Phasenänderung zur Ermittelung des $n$, oder über Absorption zur Ermittelung des $n\varkappa$ versagen bei der hier ins Spiel kommenden ausserordentlichen Dünne der Silberschichten. Viel empfind-

licher ist die Beobachtung über die Eigenschaften des von ihnen reflectirten Lichtes, und man kann in der That die Aenderung der Reflexionsparameter eines so dünn versilberten Glases schon deutlich bemerken, wenn die Anwesenheit des Silbers sich durch Absorption des durchgehenden Lichtes noch nicht verräth. Indess können, wie ich mich durch Ausführung der Rechnung überzeugt habe, aus der beobachteten Aenderung der Reflexionsparameter sehr dünn versilberten Glases Schlüsse auf die optischen Constanten des Silbers nur gezogen werden, wenn man die Dicke des Silberbezuges kennt. Es wäre dies also nur so möglich, dass man denselben in Jodsilber verwandelt, dessen Brechungsexponent und Dicke man durch Bestimmung der Reflexionsparameter berechnen kann. Der Schluss daraus auf die Silberdicke ist aber nur unter der Voraussetzung möglich, dass das sehr dünne Silber dieselbe Dichtigkeit wie dickeres und massives besitze, ein Schluss, der wohl sehr zweifelhaft sein dürfte, da ein gleicher Schluss für die optischen Eigenschaften nach den gegebenen Erörterungen nicht gestattet ist.

Ich habe daher bisher eine sichere Bestimmung der optischen Constanten sehr dünner Silberschichten aus ihren Reflexionsparametern nicht erreichen können. Dagegen kann man aus einer anderen Erscheinung schliessen, dass sehr dünne Silberschichten nicht die normalen optischen Constanten besitzen. Wenn man nämlich auf einen massiven Silberspiegel eine sehr dünn versilberte Glasplatte wiederum so auflegt mit der versilberten Seite, dass ein dünner Luftkeil Interferenzfransen bei homogener Beleuchtung entstehen lässt, so haben diese ein ganz besonders merkwürdiges Aussehen. Die Minima der Lichtintensität sind nämlich sehr breit und schwarz, die Maxima sehr schmal und hell, während ohne Versilberung der vorderen Glasplatte die Maxima sehr breit und hell sind die Minima schmal und wenig dunkel. Man kann die beid Systeme von Interferenzfransen, wie sie mit und ohne Vrsilberung der vorderen Glasplatte erscheinen, gut vergleicen, indem man innerhalb eines Streifens die Versilberung ortwischt. Die wenig ausgeprägten Minima innerhalb des Sifens liegen nahezu an denselben Stellen der Plattencombinaon, w die stark ausgeprägten Maxima der versilberten Stell lieg

Zu letzterem Resultat führt nun auch die Rechnung, wenn man die normalen optischen Constanten für die dünne Silberschicht zu Grunde legt, dagehen ergiebt sie, dass die Minima zwar ziemlich stark, aber nicht so stark ausgebildet seien, wie die Beobachtung lehrt, und dass die Lichtintensität zu beiden Seiten eines Maximums in hohem Grade unsymmetrisch vertheilt sein müsse, was durch die Beobachtung ebenfalls nicht bestätigt wird. In allen Punkten schliesst sich dagegen die Rechnung der beobachteten Erscheinung gut an, wenn man die in der Tabelle IX angeführten, unnormalen optischen Constanten für die Silberschicht von einer Dicke $= 0{,}01\ \lambda$ zu Grunde legt.

Ich theile die hierzu nöthigen Rechnungen nicht mit, weil sie sehr complicirt sind.

26. Ich möchte noch eine andere Anschauung erwähnen, die man sich zur Erklärung für das unnormale Verhalten sehr dünner Silberbelegung bilden könnte. Man kann nämlich annehmen, dass dasselbe dadurch veranlasst würde, dass sich das Silber an den dünnsten Stellen nicht als cohärente Schicht abscheidet, sondern nur in Flocken. Dieses tritt vielleicht wirklich ein. Das gewonnene Resultat, dass der mittlere Brechungsparameter, d. h. die Grösse $n^2 - n^2 \varkappa^2$, an diesen Stellen der Belegung positiv und grösser als 1 ist, bleibt dann deshalb merkwürdig, weil für die Silberflocken, wenigstens wenn sie cohärent wären, der Brechungsparameter negativ, für die Zwischenräume (Luft) aber nur gleich 1 ist.

27. Wenn auch der Schluss, zu dem die Anwendung der bisher üblichen Formelsysteme der Optik auf das Verhalten sehr dünner Silberschichten führt, dass nämlich ihr mittlerer Brechungsparamter $n^2 - n^2 \varkappa^2$ positiv und grösser als 1 sei, in gewisser Weise als ein unerwarteter bezeichnet werden muss, so erscheint er doch nicht so weit unmöglich, dass deshalb an der Richtigkeit der Formelsysteme, die sich für alle Beobachtungen an massiven oder nicht äusserst dünnen Metallschichten gut bewähren, zu zweifeln wäre. Vielmehr möchte ich aus den angeführten Discussionen nur die Folgerung ziehen, dass geeignet angestellte optische Versuche in Verbindung mit bewährten Formelsystemen einen Schluss auf die physikalischen Eigenschaften der Körper auch dann noch zu ziehen gestatten,

wenn dieselben so kleine Dimensionen besitzen, dass ihre Untersuchung durch andere Methoden versagt oder wenigstens grosse Schwierigkeiten bereitet. — Optische Versuche können, wie ich denke, noch ein wesentliches Hülfsmittel bieten zur experimentellen Untersuchung für Fragen über die Eigenschaften der Körper in sogenannten molecularen Dimensionen. In der That werden ja oft die Grössen der Wirkungssphären der Molecularkräfte zu $2.10^{-9}$ mm angenommen, und wie die Tabelle IX lehrt, sind es die optischen Eigenschaften von Silberbezügen in diesen Dicken-Dimensionen, um die sich die angestellten Discussionen drehen.

28. Zum Schluss fasse ich kurz die Resultate der vorstehenden Untersuchung zusammen:

1. Der Fresnel'sche Lichtvector erleidet bei Reflexion an einer massiven Silberschicht in Luft eine Phasenbeschleunigung von 0,412 Wellenlängen, bei Reflexion in Glas, eine Beschleunigung von 0,365 Wellenlängen. —

Der Neumann'sche Lichtvector erfährt in diesen beiden Fällen eine Phasenverzögerung von 0,088 resp. 0,135 Wellenlängen.

2. Bei Reflexion in Luft an dünner, von Luft und Glas begrenzter Silberschicht geht die Phasenverzögerung des Neumann'schen Lichtvectors mit wachsender Dicke der Silberschicht vom Werthe Null bis zum Werthe 0,088 durch positive Werthe hindurch über; bei Reflexion in Glas an dünner von Glas und Luft begrenzter Silberschicht nimmt mit abnehmender Dicke derselben die Phasenverzögerung des Neumann'schen Lichtvectors vom Werthe 0,135 bis zu Null ab und wird negativ, bis sie für die Dicke Null den Werth — 0,5 Wellenlängen erreicht.

3) Die üblichen Formelsysteme der Optik gestatten die durch Reflexion an massiven Schichten beobachteten Phasenänderungen mit Hülfe derselben optischen Constanten zu berechnen, zu welchen auch andere, an massivem Silber beobachtbare optische Erscheinungen führen.

4) Die Anwendung dieser Formelsysteme auf die durch Reflexion an dünnem Silber hervorgebrachten Phasenänderungen ergiebt das Resultat, dass für sehr dünne Silberschichten (von etwa $3.10^{-6}$ mm Dicke) der Mittelwerth von $n^2 - n^2 \varkappa^2$ positiv

und grösser als 1 ist, d. h. dass eine solche dünne Silberschicht optisch wie eine homogene Schicht wirkt, deren Brechungsexponent $n$ grösser als 1 und deren Absorptionsindex $\varkappa$ kleiner als 1 ist, während für dickeres oder massives Silber $n < 1$, $\varkappa > 1$ anzunehmen ist.

5. Das in (2) und (4) angeführte Resultat lässt sich durch Annahme einer das Silber von normalen optischen Constanten überkleidenden Oberflächenschicht von sehr geringer Dicke ($^1/_{400}\,\lambda$) erklären, welche auf die an massiven Silber beobachtbaren Erscheinungen keinen wesentlichen Einfluss ausübt.

6. Es ist denkbar, dass nicht bei jeder Herstellungsart der Silberschicht die unter 2. und 4. angegebenen Sätze stattfinden. Dies würde für gewisse, von Wernicke angeführte Beobachtungen der Fall sein. Die Anwendung der üblichen Formelsysteme der Optik ergiebt, dass es nur von dem optischen Verhalten eines Silberüberzuges in seinen dünnsten Stellen (von $3 - 6 . 10^{-6}$ mm Dicke) abhängt, ob die von Wernicke beschriebenen Erscheinungen eintreten, oder die unter 2. beschriebenen, welche von Wiener und mir beobachtet sind.

Göttingen, November 1892.

## 5. *Ueber streifenförmige Anordnung galvanischer Niederschläge; von* ***U. Behn.***

(Hierzu Taf. II u. III.)

---

So allgemein, wie die Anwendung des Poggendorff'schen Silbervoltameters, so bekannt ist wohl auch die Thatsache, dass das im Tiegel niedergeschlagene Silber in der Regel verticale Streifen bildet, welche auf dem Boden mehr oder weniger deutlich zu einem Punkte zusammenlaufen. Kirmis[1]), der die Erscheinung näher untersucht hat, beschreibt die in einem cylindrischen Tiegel bei Anwendung einer unten zugespitzten Silberanode auftretende Zeichnung folgendermaassen: „Auf der Basis gingen von einem scharf hervortretenden Mittelpunkte, der sich der positiven Electrode gegenüber befand, in radialer Anordnung gekrümmte Silberlinien aus, die sich an den Wänden des Tiegels parallel und vertical in gleichmässigen Abständen fortsetzten.“ Die Annahme, dass die Streifung in Flüssigkeitsströmungen ihren Grund habe, ist „jedenfalls nicht sehr wahrscheinlich. Denn einmal liesse sich dadurch die grosse Regelmässigkeit der Zeichnung und der gleichmässige Abstand der Streifen nicht erklären, und dann musste jedes Hinderniss die, nur den Gesetzen der Schwere folgende, Strömung aus ihrem Laufe ablenken. Ich theilte aber die Wand des Tiegels durch einen Querbalken von Kitt und trotzdem waren keinerlei Abweichungen von der Verticalen in der Zeichnung bemerkbar.“

Eine eigentliche Erklärung der Erscheinuung gibt er nicht, findet aber als Bedingungen für dieselbe:

1. eine bedeutende electromotorische Kraft (Minimum ca. 55 Volt);

2. mässige Stromintensität (Maximum 0,28 mg pro Quadratcentimeter und Minute[2]);

---

1) Kirmis, Pogg. Ann. 158. p. 121. 1876.

2) Nach dieser Angabe scheint Hr. Kirmis Stromdichte und nicht Stromintensität zu meinen, obgleich er wenige Zeilen vorher sagt: „Die Stromesdichtigkeit ist ohne Einfluss auf die Bildung der Streifen.“ Wenn

3. geringe Concentration der Silbernitratlösung (5 bis 10 Proc., höchstens 25);

4. dass für die Bildung eines deutlichen Strahlenmittelpunktes eine zugespitzte Anode, „d. h. grössere Dichtigkeit in einem Punkte“ erforderlich ist.

Es soll nun im Folgenden zunächst eine Reihe von Versuchen beschrieben werden, die angestellt wurden, um die Ursache der Erscheinung zu finden. Dann ist der Einfluss der Concentration der Lösung, der Stromdichte, der electromotorischen Kraft und der Temperatur zu erörtern. Schliesslich mögen noch die Resultate, die bei der Electrolyse von Kupfersulfat gewonnen wurden, Erwähnung finden und eine Uebersicht über das Verhalten einiger anderer Metalle gegeben werden.

### Was ist die Ursache der Streifenbildung?

Zuerst wurde die Anordnung wie beim Silbervoltameter beibehalten. Der als Kathode dienende Platintiegel der üblichen Form war mit einer Silbernitratlösung von 25 Proc. gefüllt. In dieselbe tauchte centrisch ein senkrechter Silberstift, der als Anode diente (Fig. 1 [0,67]). [1]) Derselbe war, abweichend vom gewöhnlichen Verfahren, etwas zugespitzt und weder umhüllt noch mit einem untergehängten Glasschälchen versehen. Nachdem ein Strom von 0,1 Amp. eine Stunde lang das Silbervoltameter durchflossen hatte, war eine Zeichnung entstanden, die der oben angeführten Beschreibung von Kirmis entsprach. Da jedoch nur ein einziger Accumulator als Stromquelle gedient hatte, so betrug die electromotorische Kraft etwa nur 2 Volt, und es ist völlig unerklärlich, wie Kirmis, um dasselbe Resultat zu erhalten, 50 Daniell verwenden musste. Die Erscheinung wurde z. B. fast ausnahmslos bei dem Gebrauch des Silbervoltameters in dem im hiesigen Institut abgehaltenen Practicum beobachtet, obgleich dabei die angewandte electromotorische Kraft selten mehr als 2 oder 4 Volt betrug. Was die Versuche des Hrn. Kirmis betrifft, so scheint es, als ob hier der Hauptwiderstand der ausserdem in den Stromkreis

er übrigens, wie wahrscheinlich, bei allen Versuchen denselben Platintiegel gleichweit mit Lösung gefüllt als Kathode verwandte, also stets dieselbe Kathodenfläche hatte, so ist diese Frage ja nicht von Belang.

1) Die in eckigen Klammern beigefügten Zahlen geben die Vergrösserung in abgerundeten Werthen an.

eingeschaltete „Apparat zur Bestimmung der Wanderung der Ionen“ gewesen sei, und als ob nur dieser Widerstand variirt worden wäre. Wenn aber in dem Silbervoltameter Widerstand und Stromstärke, also auch Potentialdifferenz zwischen Anode und Kathode nicht geändert wurde, wie konnte es dann für die Vorgänge in demselben überhaupt von Einfluss sein, ob grosse oder geringe electromotorische Kräfte verwendet wurden? Dass selbst eine grosse Potentialdifferenz zwischen Anode und Kathode keinen wesentlichen Einfluss auf die Bildung der Streifen hat, soll später gezeigt werden. Vorläufig genüge es, zu erwähnen, dass bei allen im Folgenden beschriebenen Versuchen, bei denen die Grösse der electromotorischen Kraft nicht ausdrücklich erwähnt ist, dieselbe nie mehr als 10 Volt betrug.

Der oben besprochene Versuch, bei welchem ein Platintiegel als Kathode diente, hatte den Nachtheil, dass sich der Silberniederschlag hier nicht gut photographiren liess. Um dies zu ermöglichen, wurde ein ähnliches, zerlegbares Gefäss dadurch hergestellt, dass in einem Becherglase auf dem Boden eine kreisförmige Platinplatte angebracht und die Wandung ebenfalls mit einem Platinblech belegt wurde; beide Theile waren mit dem negativen Pole verbunden. Fig. 2 [0,65] zeigt den Boden und die zur Ebene aufgerollte Wandung mit der durch den Silberniederschlag gebildeten Zeichnung. Das Strahlencentrum auf dem kreisförmigen Boden enstand senkrecht unter der Anodenspitze. An der Wandung sieht man ausser der verticalen Streifung noch eine horizontale, allerdings wesentlich undeutlichere. Dieselbe rührt von den ersten Silberansätzen, die sehr oft den auf dem Platinblech durch Schmirgeln hervorgerufenen feinen Ritzen folgen. So ausgesprochen wie hier, ist sie nur, wenn schon gebrauchtes unreines Schmirgelpapier verwendet wird. Obgleich sich der Versuch leicht unter reinen Bedingungen hätte wiederholen lassen, schien es doch angezeigt, ihn so anzuführen, um von vornherein auf diesen Uebelstand aufmerksam zu machen. Ferner ist in Fig. 2 beachtenswerth, dass sowohl am unteren Rande der Wandung, wie auch an dem diesen berührenden äusseren des Bodens kein Niederschlag stattgefunden hat, ein Umstand, auf den später zurückgekommen werden soll.

Was ist denn aber nun die Ursache dieser Streifung? Wenn wir mit Kirmis Flüssigkeitsströmungen ausschliessen, so liesse sich etwa ein Zusammenhang mit der Richtung der Stromlinien vermuthen, oder vielleicht die Wirksamkeit von Anziehungs- oder Abstossungskräften, wie sie das Sichauseinanderbreiten feinverästelter dendritischer Metallniederschläge beim Stromschluss veranlassen?

Ganz unerwartet Antwort auf diese Fragen und Aufschluss über den wahren Grund der Erscheinung ergab ein Versuch, bei welchem die Vorgänge in dem Voltameter durch seitlich angebrachte Glasscheiben sichtbar gemacht wurden. Man denke sich etwa von dem Tiegel durch zwei parallele verticale Schnitte zwei gleiche Stücke abgetrennt und diese durch Glassplatten ersetzt, so hat man ungefähr ein Bild von dem angewandten Gefäss, das folgendermaassen hergestellt war: der Zwischenraum zwischen zwei 25 mm voneinander entfernten, vertical aufgestellten, Glasplatten wurde mit geschmolzenem Paraffin ausgegossen, und in dasselbe, ehe es erkaltet war, von oben ein cylindrischer Kork (Radius 22 mm), zur Hälfte eingetaucht, sodass ein halbcylindrischer Hohlraum entstand. Dieser diente nun als Zersetzungszelle: die Paraffinwandung wurde mit Platinblech, der Kathode, belegt, und, nachdem das Gefäss mit Silbernitratlösung gefüllt war, wurde die stabförmige Silberanode so angebracht, dass ihre Spitze eben in die Mitte der Oberfläche der Lösung eintauchte. Diese Einrichtung, von der Fig. 3 *A* einen Längsschnitt parallel den Glasplatten darstellt, ermöglichte eine sehr gute Einsicht in das Gefäss.

Sobald der Strom geschlossen wurde, sah man die an der Anode entstehende concentrirtere Flüssigkeit einen Mantel um dieselbe bilden und dann in einem Faden herabfliessen bis zu dem Punkte *a* der Kathode, wo derselbe sich nach allen Seiten hin gleichmässig vertheilte. Dieser Faden zeigte sich umgeben von mehreren concentrischen cylindrischen Schichten von offenbar nach aussen hin abnehmender Concentration, deren Begrenzungen der des Fadens parallel liefen. Eine zweite Strömung entsteht durch die sich an der Kathode bildende weniger concentrirte Flüssigkeit, welche das Bestreben hat, senkrecht in die Höhe zu steigen. In der Umgebung von *a* liefert aber

die erste Strömung eine so überwiegende Componente, dass die resultirende Strömung hier überall tangentiell zur Kathode erfolgt. In grösserer Entfernung von diesem Punkte ist andererseits die Wandung schon so steil, dass die Adhäsion genügt, die Strömung soviel von der verticalen Richtung abzulenken, dass sie auch hier fast ganz tangentiell an der Kathode verläuft. An der Oberfläche der Lösung verbreitet sie sich, indem sie die Kathode in wolkigen Gebilden verlässt. Auch diese Strömung lässt sich direct mit dem Auge beobachten; allerdings ist sie weniger auffallend wie die erste, aber doch infolge der geringeren Lichtbrechung der verdünnteren Flüssigkeit durch totale Reflexion deutlich bemerkbar.

Würde man sich nun auf der Kathode die an derselben herrschende Strömungsrichtung überall durch Linien darstellen, so würde man genau die während der Electrolyse durch den Silberniederschlag entstehende Zeichnung erhalten: von dem unter der Anodenspitze befindlichen Punkte *a* strahlenförmig sich ausbreitend, gehen die Silberstreifen auf beiden Seiten allmählich in Parallele über, die sich bis an die Oberfläche der Lösung hinaufziehen. Fig. 3*B* zeigt die zur Ebene aufgerollte Kathode; die Streifen sind um *a* zunächst sehr scharf ausgeprägt, werden dann schwächer (*e*, *f*), um wieder bei *b* und *c* ein Maximum der Deutlichkeit zu erreichen.

Trotz der entgegenstehenden Ansicht des Hrn. Kirmis sprach dieser Versuch doch so sehr dafür, der Grund der Streifung sei in der Flüssigkeitsströmung zu suchen, dass es nun darauf anzukommen schien, diese zu variiren und zu sehen, ob das Resultat sich entsprechend ändern würde.

Wenn man z. B. das eben benutzte Gefäss oben durch einen Kork verschlösse und dann so auf die Seite legte, dass die Glasplatten horizontal wären, müsste bei Stromschluss die Strömung folgenden Verlauf nehmen: der sich von der Anode herabsenkende Faden concentrirterer Flüssigkeit würde auf die untere Glasplatte auftreffen und sich hier vertheilen, ohne die Kathode berührt zu haben. An dieser dagegen würde die verdünntere Lösung senkrecht in die Höhe steigen, also jetzt senkrecht zu den Glasplatten. Es wurde dieser Versuch auch angestellt, und zwar unmittelbar nach dem vorher beschriebenen,

ohne irgend etwas zu verändern, ausser der Lage des Gefässes. Die entstehende Streifung entsprach der Erwartung vollständig (Fig. 3*C*).

Es waren also bei diesem und dem vorhergehenden Versuche alle Umstände dieselben, nur die Lage des Gefässes eine andere. Infolge dieser Aenderung der Lage musste sich die Flüssigkeitsströmung in der ausgeführten Weise ändern, und konnte nur diese sich ändern. Ihr analog war die erhaltene Zeichnung eine andere: es bleibt wohl kein Zweifel, dass die Strömung die streifenförmige Anordnung des Niederschlages hervorruft.

Man übersieht jetzt auch, wie Hr. Kirmis zu dem Resultat kam, dass zur Erzeugung eines deutlichen Strahlenmittelpunktes eine zugespitzte Anode, d. h. „grössere Dichtigkeit in einem Punkte" nöthig sei. Ist die Anode unten zugespitzt, so fliesst die sich an ihr bildende concentrirtere Flüssigkeit in einem scharf begrenzten Faden auf die Kathode herab und bildet hier einen deutlichen Strahlenmittelpunkt. Hierbei findet allerdings auch grössere Dichtigkeit in einem Punkte statt, jedoch ist das ein begleitender Nebenumstand, der mit der Streifung auf der Kathode in gar keinem causalen Zusammenhange steht.

Dasselbe Resultat gab eine Reihe anderer Modificationen des Versuches.

Auf einem horizontalen runden Platinblech, das auf dem Boden eines cylindrischen Glasgefässes als Kathode angebracht war, während die stabförmige Silberanode sich centrisch darüber befand, bildete die Anodenströmung, wie wir die von der Anode herabkommende Strömung concentrirterer Flüssigkeit kurz nennen können, eine strahlenförmige Zeichnung (Fig. 4 [1]).[1]

---

1) Die Kathode lag bei diesem Versuche nicht genau horizontal, sondern war etwas in Richtung des Pfeiles geneigt. Es sind daher besonders die senkrecht zu dieser Richtung vom Mittelpunkt ausgehenden Strömungsfäden durch die Kathodenströmung von ihrer Richtung nach oben hin — der Pfeilrichtung entgegen — abgelenkt. Geringe Verbiegungen der Kathode haben ähnlichen Einfluss; daher kommt es wohl, dass Kirmis auch „gekrümmte Silberlinien" beobachtete. Würde man eine ganz ebene Kathode genau horizontal anbringen, so müssten die Linien nach allen Richtungen hin geradlinig sein. Die Streifen sind hier zu Reihen von deutlich einzeln erkennbaren Dendriten herangewachsen,

Wenn man das Gefäss nun so umdrehte, dass die Kathode den obersten Theil desselben einnähme, die Anode sich also senkrecht unter ihr befände, so würden wir folgende Verhältnisse haben: Eine Anodenströmung würde nicht zu Stande kommen, da die concentrirtere Flüssigkeit da entsteht, wo sie infolge ihres specifischen Gewichtes bleiben muss, im unteren Theile des Gefässes. Die an der Kathode entstehende leichtere Flüssigkeit würde auf ihr auch keine Streifenbildung hervorrufen können, da auch sie sich so wie so schon im obersten Theile des Gefässes im Gleichgewichte befände. Der Versuch wurde nun auch in dieser Weise angestellt. Der auf der Kathode befindliche Silberniederschlag war vollkommen gleichmässig und zeigte nicht die geringste Streifung.

Liesse man diesen Versuch längere Zeit andauern, so würde die Lösung am Boden des Gefässes immer concentrirter werden, während oben die Lösung an der Kathode nach und nach so viel von ihrem Procentgehalt verlieren würde, dass an dieser schliesslich Gasentwickelung auftreten müsste. Alle diese Unterschiede gegen den vorhergehenden Versuch wären also nicht durch Veränderung der electrischen Bedingungen, sondern einzig und allein durch das Fehlen einer Strömung hervorgerufen.

Der Mittelpunkt der Kathode (Fig. 4) war in verschiedener Beziehung ausgezeichnet; einmal in electrischer, als der Punkt grösster Stromdichte; andererseits wurde in ihm die Kathode von der Anodenströmung getroffen. Dass er nur infolge der letzteren Eigenschaft zum Strahlenmittelpunkt wurde, zeigt sehr deutlich folgender Versuch. Wenn man in einem Gefässe die Kathode etwa um 45° gegen die Horizontale geneigt anbringt, so hat man, von der Strömung abgesehen, folgende Verhältnisse: der einzige ausgezeichnete Punkt auf der Kathode wäre der der Anode nächste (*a* in Fig. 5*A*). Verdankte also die Streifung ihre Entstehung direct electrischen Bedingungen, so müsste sie von diesem Punkte ausgehen oder wenigstens in deutlicher Beziehung zu ihm stehen. Fassen

weil der Versuch länger als gewöhnlich gedauert hat (ca. 5 Stunden). Bei Betrachtung eines Niederschlages unter dem Mikroskop findet man fast stets, dass die Streifen nichts sind als Reihen von kleinen, wenig oder gar nicht zusammenhängenden Dendriten.

wir dagegen die Strömung ins Auge, so ist der ausgezeichnete Punkt auf der Kathode der senkrecht unter der Anodenspitze befindliche (*b*). In Wirklichkeit entsteht auch während der Electrolyse ein Streifenkegel, der *b* zu seiner Spitze hat, in *a* dagegen zeigt sich durchaus nichts Besonderes, als eine grössere Dichte des Niederschlages der grösseren Stromdichte entsprechend (Fig. 5*B* [0,67]).

Es muss hier übrigens noch erwähnt werden, dass gerade infolge der Strömung *a* nicht der einzige in electrischer Beziehung ausgezeichnete Punkt ist. Denn der die Anodenströmung bildende concentrirtere Flüssigkeitsfaden bewirkt durch seine grössere Leitungsfähigkeit ein zweites, allerdings kleineres Maximum der Stromdichte, wie sich durch Nobili'sche Ringe, die man ja als Linien gleicher Stromdichte zu betrachten hat, auch experimentell zeigen lässt. Bringen wir nämlich in eine sehr verdünnte Lösung von essigsaurem Blei ein Platinblech als Anode in derselben schrägen Stellung, wie die Kathode im eben besprochenen Versuch, und diesem gegenüber einen als Kathode dienenden Platindraht, dessen Spitze etwa 15 mm von dem Anodenblech entfernt ist, so würden wir bei Stromschluss zunächst nur die gewöhnlichen Nobili'schen Ringe erhalten. Sobald wir aber dafür sorgen, dass von der Spitze des Platindrahtes herabfliessend ein Strom stark concentrirter Bleiacetatlösung das Anodenblech trifft, so wird sich infolge der besseren Leitungsfähigkeit dieses Flüssigkeitsfadens ein zweites Maximum der Dichte bilden, also auch ein zweites Centrum, das ebenfalls von einem System farbiger Streifen umgeben ist. Fig. 6 [0,75] zeigt das Resultat eines solchen Versuches. Derselbe wurde so schnell unterbrochen, dass nur das erste Braunroth auf dem Blech entstehen konnte, da die Erscheinung, wenn der Versuch länger fortgesetzt war, sich nicht gut photographiren liess. Die Figur bedarf wegen der Analogie mit Fig. 5 wohl kaum der Erklärung; *a* ist der der Drahtspitze nächste Punkt, *b* der senkrecht unter ihr befindliche, in dem der Flüssigkeitsfaden das Blech traf.

Wir haben bis jetzt zur Erzeugung der Streifen stets nur die infolge der Concentrationsänderungen auftretende Strömung benutzt. Dass die Concentrationsänderungen selbst hierbei von keinem unmittelbaren Einfluss sind, zeigt der Um-

stand, dass künstlich hervorgerufene Strömung dasselbe Resultat liefert.

Wurde z. B. bei gleicher Anordnung wie beim ersten Versuch (vgl. Fig. 1, Taf. II) der Tiegel sammt der Anode, welch letztere durch einen den Tiegel verschliessenden Kork eingeführt war, in Rotation versetzt (neun Umdrehungen pro Secunde), so bildeten sich spiralenförmige Silberstreifen, welche in einem der Rotation entgegengesetzten Sinne verliefen. Ausgehend von der Mitte des Bodens, setzten sich dieselben an der Wandung des Tiegels in gleichem Sinne fort, im unteren stark konischen Theile desselben ziemlich steil aufsteigend, um weiter oben eine mehr und mehr sich der horizontalen nähernde Richtung anzunehmen.

Wie jedoch hier die Strömung verlief, lässt sich ohne weiteres nicht mit Sicherheit angeben; an der Tiegelwandung offenbar in jedem Punkte parallel den Spiralen. In welchem Sinne aber, ist deshalb schwer zu entscheiden, weil die Lösung wahrscheinlich zeitweise schneller rotirte wie der Tiegel, zeitweise zurückblieb, da die Rotationsgeschwindigkeit, welche von einem kleinen Electromotor erzeugt wurde, nicht ganz constant war. Uebrigens dürfte man hier der Concentrationsunterschiede wegen auch bei absolut constanter Rotationsgeschwindigkeit nicht annehmen, dass die Flüssigkeit wie ein starrer Körper rotire und relativ zum Tiegel ruhe.

Klarer ist in dieser Hinsicht ein Versuch, bei dem die künstliche Strömung dadurch erzeugt wurde, dass ein Flüssigkeitsstrahl, der senkrecht gegen die Kathode gerichtet war, sich auf ihr nach allen Seiten hin vertheilte. Es war nämlich über der Zersetzungszelle ein zweites Glasgefäss angebracht (Fig. 7 *A*), das in eine Glasröhre auslief, welche in eine Spitze von 0,7 mm Oeffnung endete; diese war senkrecht gegen die Kathode gerichtet. Die Anode war soweit seitwärts angebracht, dass ihre Strömung die Kathode nicht berührte. ($a = 80$ mm, $b = 5{,}5$ mm.)

Es konnten nun, je nachdem die künstliche Strömung unterhalten wurde oder nicht, zwei vollkommen verschiedene Resultate erzielt werden, welche in Fig. 7 *B* mit *a* und *b* bezeichnet sind. *a* ist die Streifung, welche auf der Kathode entstand, wenn sie von dem Flüssigkeitsstrahle getroffen wurde;

derselbe musste sich auf ihr nach allen Seiten ausbreiten und so diese strahlenförmige Erscheinung liefern. *b* dagegen zeigt das Resultat, welches entstand, wenn die künstliche Strömung nicht unterhalten wurde. In diesem Falle bildete die aufsteigende Kathodenströmung die etwas weniger deutlichen Parallelen (Fig. 7 *B b*).

Ueberblicken wir jetzt die bisher beschriebenen Versuche [1]), so kommen wir zu dem unzweifelhaften Resultat, dass die Streifung von der Flüssigkeitsströmung hervorgerufen wird. Denn wir haben gefunden, dass die Streifung nur entsteht, wenn eine Strömung vorhanden ist und dann unter allen Umständen denselben Weg verfolgt, wie diese.

Wie sie aber entsteht, ist bei weitem schwerer zu beantworten. Wahrscheinlich hindert die Strömung den Ansatz von Silberkrystallen. Zuerst setzen sich dieselben auf der glatten Fläche vollkommen unregelmässig an. Durch diese Hindernisse wird die Strömung auf der Kathode in einzelne Fäden zertheilt und nun findet der Niederschlag fast ausschliesslich zwischen je zwei solchen Fäden statt. Jedoch soll das nur ein Versuch zu einer Erklärung sein.

Von Interesse ist hier der Einfluss künstlicher Hindernisse. Klebt man z. B. auf eine verticale Kathode ein Wachsstückchen, so gehen die Silberstreifen bis dicht unter dasselbe parallel, ohne ihre ursprüngliche Richtung zu ändern: erst hier bemerkt man gelegentlich ein Ausweichen (vgl. Fig. 8, Nr. 9, 10 und besonders 7 oben links, wo das Hinderniss an der Kathode haftende Luftblasen waren), ebenso an der Oberfläche der Lösung an den Stellen, wo sich dieselbe durch Adhäsion hinaufgezogen hatte (Fig. 8, Nr. 9). Oft jedoch behalten die Silberstreifen bis zuletzt ihre Richtung bei. So erklärt es sich wohl auch, dass Kirmis nach der Anbringung der Kittbalken keine Störung erhalten hatte, was allerdings immer noch nicht als Grund dafür gelten konnte, dass die Strömung

---

1) Um einem etwaigen Einwande zu begegnen, muss erwähnt werden, dass stets dafür gesorgt wurde, dass der störende Einfluss der Schmirgelrichtung, auf den oben hingewiesen wurde, nicht etwa die Resultate fälschen konnte. Die Kathoden wurden stets senkrecht zu der zu erwartenden Streifenrichtung geschmirgelt; und diese liess sich ja nach den ersten Versuchen immer leicht vorhersagen.

keinen Einfluss habe, da man ja nicht mit Sicherheit angeben konnte, ob dieselbe wirklich einen anderen Lauf genommen hatte, als die Silberstreifen.

Oberhalb eines Hindernisses pflegt sich ein breiterer Kanal zwischen zwei Streifen zu bilden (vgl. Fig. 8, Nr. 3, 4, 10). Es haben sich also hier offenbar die das Wachsstückchen treffenden Fäden auf der Oberfläche desselben vereinigt, um sich von der höchsten Stelle in einem oder mehreren stärkeren loszureissen. Auch wenn auf der Kathode eine Stelle zufällig (oder z. B. infolge eines dünnen Lacküberzuges) von Niederschlag frei bleibt, geht von ihrem höchsten Punkte gewöhnlich ein breiterer Kanal weiter.

Es wurde weiter versucht, die Art und Weise, wie die zuerst sich unregelmässig niederschlagenden Silberkrystalle sich nach und nach zu Streifen anordnen, mit Hülfe des Mikroskops kennen zu lernen; jedoch gelang dies nicht. Wahrscheinlich ist jedenfalls, dass die später niedergeschlagenen Silberkrystalle sich im Schutze der ersteren, d. h. also, in Bezug auf die Strömungsrichtung hinter denselben, ansetzen.

Auf der während der Electrolyse allmählich in Lösung gehenden Anode wurde nie eine Streifung beobachtet; vielmehr zeichnete sich die Oberfläche derselben fast immer durch grosse Ebenheit aus. Der Grund dafür ist leicht ersichtlich: auf ihr ist jede etwa stehen gebliebene Erhöhung der lösenden Wirkung des Stromes in grösserem Maasse ausgesetzt, da die Stromdichte an diesen Stellen stärker ist, als in der Umgebung. Auf der Kathode dagegen, wo jeder Ansatz von Silber sogleich ein kleines Maximum der Stromdichte hervorruft, veranlasst dasselbe einen stärkeren Ansatz von Metall an dieser Stelle.

Sind die Verhältnisse so, dass das Maximum gegen seine Umgebung stark überwiegt, was bei starkem Potentialgefälle, also entweder bei stark verdünnter und somit schlecht leitender Lösung oder bei starkem Strome der Fall ist, so entstehen Dendriten.

**Einfluss der Concentration.**

Um den Einfluss der Concentration zu ermitteln, kam es darauf an, Silbernitratlösungen verschiedener Concentration unter sonst vollkommen gleichen Verhältnissen zu electrolysiren. Es wurden zu diesem Zweck in den Stromkreis hintereinander vier

gleichgrosse Zersetzungszellen eingeschaltet. Dieselben bestanden in parallelepipedischen Glaskästchen, deren Höhe 7 cm, Breite 3,5 cm und Länge 5 cm im Lichten betrug. Auf den Boden derselben waren rechteckige Stücke Spiegelglas gelegt, die die Lage von Anode und Kathode, die an den zwei schmäleren Wänden einander gegenüber angebracht waren, sicherten. Die Anoden bestanden aus 1 cm breiten Silberblechstreifen von 2 mm Dicke. Die Platinkathoden, ebenfalls alle von gleicher Form, waren 3 cm breit und 6 cm hoch. So musste infolge der gleichen geometrischen Verhältnisse bei gleicher Stromstärke die Stromdichte die gleiche sein. Die in Fig. 8 wiedergegebene Reihe wurde durch die Electrolyse von Lösungen gewonnen, die theils aus käuflichem „chemisch reinem Silbernitrat", theils durch Lösung von galvanisch niedergeschlagenem Silber in Salpetersäure hergestellt war; durch wiederholtes Abdampfen war die freie Säure bis auf Spuren entfernt. Die Concentration ist durch den Procentgehalt an Salz, bezogen auf das Gewicht der Lösung, angegeben. Die Reihe wurde durch drei Versuche gewonnen, die je eine Stunde dauerten. 1, 2, 3, 4 waren beim ersten, 5, 6, 7, 8 beim zweiten, 9 und 10 beim dritten im Stromkreis. Die Stromstärke betrug bei allen drei Versuchen 0,15 Amp., die Stromdichte an den Kathoden war 0,0114 Amp. pro Quadratcentimeter (0,765 mg Silber pro Quadratcentimeter und Minute). Man sieht, dass die Deutlichkeit der Streifung mit zunehmender Concentration zunimmt. (In 6, 7, 8 ist der Niederschlag stellenweise abgebrochen.)

Der Ausdruck „Deutlichkeit der Streifung" ist etwas unbestimmt. Die Streifung ist im Folgenden deutlich genannt, wenn der Querschnitt der einzelnen Streifen gross ist, oder wenn — was dasselbe ist, da stets nur Niederschläge verglichen werden, bei denen die auf der Flächeneinheit niedergeschlagene Silbermenge annähernd dieselbe ist — wenig Streifen eine gewisse Breite einnehmen. Und zwar ist dies letzere das geeignetere Kriterium, da es bei der Vergleichung zweier Niederschläge, zumal nach Abbildungen, zuerst auffällt, ob die Streifen eng oder weit liegen.

Andere Versuche jedoch, bei denen nur käufliches Silbernitrat zur Lösung verwandt war, gaben bei gleichen Bedingungen etwas abweichende Resultate. Der Niederschlag war hier

gröber krystallinisch, die Streifen nicht so vollkommen glatt, wie besonders in 6, 7, 8 und nicht so deutlich. Es musste daher angenommen werden, dass eine von den beiden Lösungen unrein sei, jedoch gelang es nicht zu bestimmen, worin diese Verunreinigungen bestanden.

Um diesem Uebelstande aus dem Wege zu gehen, da er nicht gehoben werden konnte, wurden die Versuche wiederholt. Das jetzt verwandte Silbernitrat stammte aus der Schering'schen Fabrik; die Anoden bestanden aus chemisch reinem Silber (von W. C. Heraeus), während vorher nur Anoden aus Feinsilber verwandt waren, das möglicherweise, sich allmählich lösend, auch den Grund zur Verunreinigung der Lösung gegeben haben konnte. Fig. 9 *A* stellt die jetzt gewonnene Versuchsreihe dar. Die Concentrationen betrugen 2, 5, 10, 50 Proc. beim ersten, 20, 30, 40 beim zweiten Versuch. Die Stromstärke war bei beiden 0,15 Amp., die Stromdichte an den Kathoden 0,0125 Amp. pro Quadratcentimeter (0,840 mg pro Quadratcentimeter und Minute). Die Versuche dauerten eine Stunde. Man sieht, dass hier ebenfalls die Deutlichkeit der Streifung mit der Concentration zunimmt. Jedoch bleibt dieselbe hier, wo die Lösung sicher rein war, bedeutend hinter der der in Fig. 8 wiedergegebenen Versuchsreihe zurück. Es ist jedenfalls bemerkenswerth, dass geringe Verunreinigungen so grosse Unterschiede hervorrufen. Vielleicht wäre es möglich, dass sich hieraus das vollkommene Abweichen der Resultate des Hrn. Kirmis von den hier gewonnenen erklärte. Bei Concentrationen von 5 bis 10 Proc., die dieser als die geeignetsten zur Gewinnung der Streifung angiebt, ist allerdings hier nicht einmal in Fig. 8 eine solche zu bemerken. Jedoch ist das wohl der Wirkung eines anderen Factors, der Stromdichte, zuzuschreiben.

### Einfluss der Stromdichte.

Es ist von vornherein wahrscheinlich, dass die Grösse der Stromintensität hier nur relativ zur Kathodenfläche in Betracht kommen kann. Und zwar beziehen sich die angegebenen Werthe der Stromdichte bei allen Versuchen auf die Stromdichte an der Kathode, da nur die hier herrschende für die Vorgänge auf derselben maassgebend zu sein schien. Eine

wir 0,0125 Amp. pro Quadratcentimeter), falls richtig, dass die Streifung bei abne licher wird. Vergleicht man die Versu welcher die Stromstärke 0,05 Amp., die Strc pro Quadratcentimeter betrug, mit der dreifache Stromstärke bei gleichen ü also auch die dreifache Stromdichte hatte bei jeder Concentration, abgesehen höch ersten, die Streifung eine deutlichere gew erwähnt werden, dass die Zerstückelung aus der 50 procentigen Lösung gewonnen Schmirgeln mit unreinem Schmirgelpapier stand hier zuerst eine horizontale Streif mässige Ausbildung der von der Strömung calen hinderte. Um die Ergebnisse der R vergleichen zu können, wurde dafür gesc auf der Flächeneinheit der Kathoden glei ausgeschieden wurden, d. h. während im Strom von 0,15 Amp. eine Stunde die dauerte im zweiten (*B*) der Strom von 0,05

Noch deutlicher zeigt den Einfluss ( Versuch, dessen Resultat in Fig. 10 darg hintereinander geschalteten Zellen waren procentiger Lösung gefüllt, jedoch nur sov Flüssigkeit befindlichen Kathodenfl...

halten wurde, was sich durch eine ausserdem in den Stromkreis eingeschaltete Zelle mit verschiebbaren Electroden leicht ausführen liess. Nach weiteren 40 Minuten wurde die zweite Zelle ausgeschaltet etc., sodass auch hier die auf der Flächeneinheit niedergeschlagene Silbermenge auf allen vier Kathoden annähernd dieselbe war. Man sieht aus der Figur, dass die Deutlichkeit der Streifung mit abnehmender Stromdichte bedeutend zunimmt. Um dem Einwand zu begegnen, dass sich hier an der grösseren Fläche die Strömung habe besser ausbilden können, und nur deswegen die Streifung auf 4, der grössten Fläche, die deutlichste sei, wurde ausserdem durch eine Zelle, die nur ebenso weit wie die erste gefüllt war, ein Strom von nur 0,0125 Amp. geschickt. Die Stromdichte musste dann dieselbe sein, wie vorher in Zelle 4, und somit, da auch die Dauer des Versuches dieselbe war (160 Min.), das Ergebniss (vgl. 4 und 4b in Fig. 10).

Es dürfte passend sein, hier auf den im zweiten Versuch (Fig. 2) hervorgehobenen Umstand zurückzukommen, dass der untere Rand der cylindrischen Wandung sowohl, wie der äussere des Bodens vollkommen vom Silberniederschlag freigeblieben war. Die Stromdichte musste an diesen Stellen offenbar ein Minimum sein. Um zu ermitteln, ob das der Grund der Erscheinung gewesen sei oder vielleicht das Nichtzusammenhängen der beiden Kathodenstücke, wurde folgender Versuch angestellt. Ueber dem horizontalen Theile (*a*) einer rechtwinkelig gebogenen Platinkathode befand sich senkrecht die stabförmige Silberanode (Fig. 11 *B*). Es blieb hier während der Electrolyse ebenfalls ein Streifen auf der Kathode in der Nähe der Kante frei, jedoch merkwürdigerweise nur auf dem verticalen Theile (*b*) derselben, wie man in Fig. 11 *A*, der Wiedergabe der in eine Ebene aufgebogenen Kathode sieht. Ein weiterer Versuch, bei dem die Stellung der Kathode dieselbe war, die Anode jedoch sich in horizontaler Lage befand — der in Fig. 12 *B* schraffirte Theil derselben war durch Paraffinüberzug isolirt, ergab ein etwas abweichendes Resultat (Fig. 12). Man sieht, dass hier auf beiden Seiten von der in der Figur durch einen Querstrich bezeichneten Kante ein schmaler Streifen fast von Silberniederschlag freiblieb, ein Verhalten, das sich aus diesen Versuchen jedenfalls noch nicht genügend erklärt.

Wenn man es hiernach aber als Erfahrungsthatsache betrachtet, dass der Niederschlag an Stellen geringerer Stromdichte, die von solchen grösserer umgeben sind, nicht nur geringer ist, sondern oft ganz ausbleibt, so erklärt sich hieraus sehr gut die Neigung zur Streifenbildung überhaupt.

**Einfluss der Grösse der electromotorischen Kraft.**

Es ist schon früher darauf hingewiesen worden, dass hier, wenn von dem Einfluss der Grösse der electromotorischen Kraft die Rede ist, nur die Potentialdifferenz zwischen Anode und Kathode gemeint sein kann. Man würde sich also vielleicht klarer ausdrücken, wenn man statt dessen von der Grösse des Widerstandes innerhalb der Zelle spräche. Es muss auffallen, dass Kirmis dies aber an keiner Stelle seiner Untersuchung thut, und es ist, wie schon erwähnt, daher auch nicht zu entscheiden, ob bei seinen Versuchen mit hoher electromotorischer Kraft der Hauptwiderstand sich in oder vor dem Silbervoltameter befunden hat.

Es wären von mir kaum Versuche in dieser Hinsicht gemacht worden, wenn nicht eben Hr. Kirmis diesem Factor so grosses Gewicht beigelegt hätte: „Den wesentlichsten Einfluss“, sagt er, „zur Erreichung der regelmässigen Anordnung der Silberkryställchen, den Impuls dazu, scheint jedoch ein neues Moment, die Grösse der electromotorischen Kraft, zu geben.“

Es galt also zunächst den Widerstand in der Zelle zu vergrössern. Zu diesem Zweck wurde ein schmales, 19,4 cm langes Glasgefäss benutzt, das an seinem einen Ende die Kathode, ein Platinblech von 3 cm Breite und 6 cm Höhe, aufnahm, an dem anderen durch eine Glasröhre mit einem kleinen Becherglase communicirte, welches die Anode enthielt. Es wurden zwei Versuche angestellt.

Beim ersten war die Lösung 10procentig. Die Potentialdifferenz zwischen Anode und Kathode, die durch ein nebengeschaltetes Torsionsgalvanometer gemessen wurde, betrug bei Beginn des Versuches 107 Volt. Während desselben erwärmte sich die Lösung in der Glasröhre stark; die Potentialdifferenz war am Ende des Versuches, nach 3 Stunden, auf 101 Volt herabgesunken. Die Stromstärke betrug im Mittel 0,055 Amp.,

der Widerstand in der Zelle also ca. 1900 Ohm. Das Resultat wurde mit solchen bei gleicher Concentration und Stromdichte erhaltenen verglichen: es war kein Unterschied zu bemerken.

Der zweite Versuch wurde mit Rücksicht auf einen von Kirmis erwähnten mit einprocentiger Lösung unter denselben Verhältnissen gemacht. Der Niederschlag war nach drei Stunden noch völlig streifenlos in Uebereinstimmung mit den übrigen Versuchen. Es schien dies zu genügen, um zu zeigen, dass die Grösse der Potentialdifferenz zwischen Anode und Kathode keinen Einfluss auf die Streifung habe.

### Einfluss der Temperatur.

Es bleibt noch ein Versuch zu erwähnen, der sich auf den Einfluss der Temperatur bezieht. Es wurden in den Stromkreis zwei Zellen eingeschaltet, von denen sich die erste in schmelzendem Eise, die zweite in heissem Wasser befand. Die Gefässe waren mit Filzstücken zugedeckt. Die Concentration der Lösung betrug in beiden Zellen 26 Proc. Nach einer halben Stunde, einer Zeit, nach welcher man annehmen konnte, dass die Lösung innerhalb der Zellen, von denen die eine schon vorher erwärmt, die andere in Eis gestellt war, die Temperatur ihrer Umgebung angenommen hatte, wurde ein Strom von 0,15 Amp. hindurchgeschickt; der Versuch dauerte 40 Min. Die Messungen ergaben, dass in der ersten Zelle die Temperatur von 0° auf 0,5° gestiegen, in der zweiten wie in dem sie umgebenden Wasser von 80° bis auf 51° gesunken war. Wenn man bei ersterer nun auch die Temperatur für constant ansehen und daher durch Wärmedifferenzen entstandene Strömungen für ausgeschlossen halten konnte, so lässt sich das jedenfalls von der zweiten nicht behaupten. Immerhin lässt sich annehmen, dass auch hier die durch Temperaturdifferenzen hervorgerufenen Strömungen nicht bedeutend gewesen sein konnten.

Das Ergebniss des Versuches ist durch Fig. 13 wiedergegeben; *a* ist der aus der kalten, *b* der aus der warmen Lösung gewonnene Niederschlag. Der bei normaler Zimmertemperatur erhaltene (Fig. 9 *A* 30 Proc.) reiht sich zwischen dieselben ein und man sieht, dass die Deutlichkeit der Streifung mit zunehmender Temperatur der Lösung zunimmt.

Die bisher betrachteten Versuche bezogen sich alle auf die Electrolyse von Silbernitrat. Andere Silbersalze wurden nicht untersucht. Es war weiter zu erwarten, dass man dasselbe Resultat bei anderen Metallen erhalten würde, die durch den galvanischen Strom in krystallinischer Form niedergeschlagen werden; jedoch war dies nicht bei allen, die untersucht wurden, der Fall.

Kirmis erwähnt, dass er dieselben Resultate bei der Electrolyse von Kupfersulfat erhalten habe: „Dieselbe, wenn auch undeutlichere, Verticalstreifung wie Silber, zeigte Kupfer, das aus der Lösung seines schwefelsauren Salzes gefällt war.“ Jedoch ist anzunehmen, dass er nur deshalb hier undeutlichere Streifung erhielt, weil er die geeignetsten Bedingungen für die Streifung bei der Electrolyse von Kupfersulfat nicht gekannt hat. Die Streifen bilden sich hier sogar zu beträchtlicher Dicke aus.

So ist z. B. Fig. 14 [0,24] die Wiedergabe eines aufgerollten Kupfercylinders aus einem vielgebrauchten Daniellelement. Die sehr deutlichen aus warzigem Kupfer bestehenden verticalen Streifen waren bis zu 1,5 mm dick. Die sie unterbrechenden horizontalen rühren offenbar daher, dass das Element öfter nur bis zu dieser Höhe gefüllt gewesen war.

Fig. 15 [1,4] zeigt einen Kupferniederschlag, der wie der in Fig. 4 dargestellte auf einer horizontalen Kathode unter dem Einflusse der Anodenströmung entstanden war. Eine ähnliche strahlenförmige Zeichnung liess sich auch hier wie beim Silber durch künstliche Strömung erzielen. Durch eine Einrichtung, wie die in Fig. 7*A* skizzirte, wurde in der Lösung ein Flüssigkeitsstrahl senkrecht gegen die Kathode gerichtet, der auseinanderfliessend, die in Fig. 16 [2,3] wiedergegebene Zeichnung lieferte.

Die Streifen sind hier bei Kupfer wesentlich cohärent, während sie ja bei Silber meist aus einer Reihe unzusammenhängender kleiner Dendriten bestanden.

Den galvanisch arbeitenden Technikern ist diese Streifenbildung wohl bekannt. Um glatte, gleichmässige Kupferüberzüge zu erhalten, wird es empfohlen, die betroffenen Gegenstände in hin- und hergehender Bewegung zu erhalten.[1])

1) Vgl. Jos. Schaschl, Galvanostegie. Wien (Electr.-techn. Bibl. 30).

Auch hier scheint eine starke Concentration der Lösung die Streifung zu begünstigen, wie die in Fig. 17 wiedergegebenen Resultate erkennen lassen. Die in *A* abgebildeten Niederschläge 1, 2, 3 wurden in drei hintereinander geschalteten Zellen aus Lösungen von der Concentration 6,6, 20 und 25 Proc.[1]) erhalten. *B* zeigt vier Niederschläge, die sich aus Lösungen von der Concentration 1,6, 8, 16, 24 Proc. ausschieden. Die Ursache des zwischen beiden Reihen bestehenden Unterschiedes in der Gleichmässigkeit und Deutlichkeit der Streifung liegt in der verschiedenen Grösse der angewandten Stromdichte. Dieselbe betrug in *A* 1, 2, 3 0,0038 Amp. pro Quadratcentimeter, in *B* 1, 2, 3, 4 nur 0,00041 Amp. pro Quadratcentimeter. *A* 4 (Concentration 3 Proc.) steht mit einer Dichte von 0,0029 in der Mitte. Eine ganze Reihe vorangegangener Versuche hatte gar keine Streifung ergeben; bei ihnen war die Stromdichte stets erheblich grösser gewesen.

Man sieht, dass auch hier die Stromdichte von wesentlichem Einfluss ist, und zwar wieder in demselben Sinne wie beim Silber wirkt, indem mit abnehmender Dichte die Bildung von Streifen sowie ihre Deutlichkeit zunimmt.

Natürlich war bei Anwendung so schwacher Ströme (17 *A* : 0,5 Amp., 17 *B* : 0,01 Amp.) eine verhältnissmässig lange Dauer der Electrolyse erforderlich. Die in 17 *A* wiedergegebenen Niederschläge brauchten 96, die in 17 *B* 91 Stunden zu ihrer Bildung, und dabei ist bei letzteren die ausgeschiedene Metallmenge, verglichen z. B. mit den in Fig. 15 und 16 dargestellten Resultaten, noch immer eine sehr geringe.

Es mag noch kurz darauf hingewiesen werden, dass die vorzügliche Ausbildung der Streifen auf der in Fig. 14 abgebildeten Kupferplatte eines grossen Daniellelementes in vollständigem Einklange mit den oben angegebenen Bedingungen steht. Denn einmal wird in den Daniellelementen die Kupfersulfatlösung nahezu gesättigt erhalten; andererseits wird die Stromdichte in der Regel nur eine sehr geringe gewesen sein. Denn nimmt man selbst an, das Element habe im Durchschnitt einen Strom von 1 Amp. geliefert — ein Werth, der wohl kaum in Wirklichkeit erreicht sein dürfte — so musste die

1) Des krystallisirten Salzes.

Stromdichte bei der mehr als 500 qcm grossen Fläche kaum 0,002 Amp. pro Quadratcentimeter betragen.

Versuche mit Bleiacetat scheinen an der Entstehung der grossblättrigen Dendriten zu scheitern, die sich schnell bilden, wenn die Stromstärke so gross ist, dass die entstehenden Concentrationsunterschiede eine einigermaassen lebhafte Strömung in der Lösung hervorrufen können. Vermeiden kann man diesen Uebelstand, wenn man bei schwacher Stromstärke künstliche Strömung anwendet. Auf diese Weise wurde eine sehr feine strahlenförmige Streifung erhalten, deren Mittelpunkt von einem gelbrothen Fleck gebildet war, der wohl, aus einer dünnen glatten Schicht bestehend, seine Farbe, ebenso, wie die Nobili'schen Ringe, der Interferenz des reflectirten Lichtes verdankt.

Auch mit Zinksulfat wurde ein Versuch angestellt. Es waren drei Glaskästchen gefüllt mit verschieden concentrirten Lösungen hintereinander in den Stromkreis eingeschaltet (die specifischen Gewichte der Lösungen waren 1,245; 1,085; 1,035). Die Stromstärke betrug 0,15 Amp. In der Zelle, welche die concentrirteste Lösung enthielt, fand während des Stromdurchgangs an Anode wie Kathode starke Gasentwicklung statt. An letzterer erzeugte die durch die nach oben steigenden Gasblasen hervorgerufene sehr lebhafte Strömung die in Fig. 18 *A*, *a* und 18 *B* wiedergegebene feine Streifung, während in den anderen beiden Zellen, in denen eine Gasentwicklung bez. geringer oder gar nicht auftrat, eine solche nicht entstand (Fig. 18 *A*). Man sieht, dass in der dritten Zelle, deren Kathode durch 18 *A*, *c* dargestellt ist, und wo die Menge des niedergeschlagenen Zinks bei weitem die grösste, eine sehr regelmässige Dendritenbildung stattgefunden hat.

Nickelsalze scheinen stets nur ganz glatte Niederschläge zu geben.

Aus Zinnchlorid wurde das Metall in sehr grossblättrigen Dendriten ausgeschieden. Es scheint, als ob der schon beim Blei erwähnte Grund für die Nichtbildung der Streifen hier im erhöhtem Maasse gälte, dass nämlich die Strömung durch die breiten Blättchen gehindert wird, einen geradlinigen Weg zu verfolgen.

### Schluss.

Als Gesammtergebniss der hier beschriebenen Versuche können wir Folgendes zusammenfassen: Die streifenförmige Anordnung galvanischer Niederschläge hat ihren Grund in den durch die Concentrationsänderungen während der Electrolyse entstehenden Flüssigkeitsströmungen. Bei der Electrolyse von Silbernitrat entwickeln sich die Streifen am besten bei starker Concentration der Lösung und geringer Stromdichte. Erhöhung der Temperatur scheint ebenfalls einen günstigen Einfluss auf ihre Bildung zu haben. Die Grösse der angewandten electromotorischen Kraft ist von gar keinem Einfluss. Bei der Electrolyse von Kupfersulfat zeigt sich dieselbe Erscheinung. Die Hauptbedingung für dieselbe ist auch hier geringe Stromdichte. Die Concentration der Lösung zeigt denselben, jedoch weniger starken Einfluss, wie bei Silbernitrat.

Weniger deutlich wurde eine Streifung des Niederschlages bei Bleiacetat und Zinksulfat erhalten.

Die vorliegende Arbeit wurde im Winter 1892/93 im Laboratorium des hiesigen, unter der Leitung des Hrn. Geheimrath Prof. Dr. Kundt stehenden physikalischen Instituts ausgeführt. Ich unterlasse nicht, diesem, meinem hochverehrten Lehrer, für das meiner Arbeit gütigst geschenkte Interesse, sowie besonders Hrn. Dr. Blasius für die Anregung zu derselben und seine mannichfaltige freundliche Unterstützung meinen herzlichsten Dank zu sagen.

Berlin, im December 1892.

## 6. *Die electrische Leitfähigkeit einiger Lösungen von Salzen, besonders des Calciums, Strontiums und Bariums; von Albert C. Mac Gregory.*

(Aus der Strassburger Dissertation.)

---

Die Bestimmungen sollen einige Lücken in der Kenntniss electrolytischer Leitvermögen, besonders von Salzen der alkalischen Erden, ausfüllen. Oxalsaures Kali und essigsaures Silber sind beigefügt.

Zum Schluss findet man eine Vergleichung des gewöhnlichen und des Wien'schen optischen Telephons und einige Erfahrungen über Destillation von Wasser durch gläserne Kühler.

---

Da die Untersuchungen sich über Lösungen vom Moleculargehalt $m = 0{,}0001$ bis zu solchen vom Gehalt $m = 1{,}00$ und mehr erstrecken, so mussten zwei Gefässe für die Widerstandsmessung in Anwendung gebracht werden, nämlich eines für die Lösungen vom Gehalt $m = 0{,}0001$ bis zu $m = 0{,}01$, und ein anderes für die concentrirteren Lösungen. Ersteres war das von Hrn. Kohlrausch gebrauchte und beschriebene[1]) Gefäss mit 500 ccm Lösung.

Das in $^1/_5$ Grad getheilte in der Flüssigkeit befindliche Thermometer war auf ein Normalthermometer aus der Reichsanstalt zurückgeführt.

Das für die concentrirteren Lösungen verwendete Gefäss, bestehend aus zwei kleinen Fläschchen mit Glasstopfen, die durch ein Glasrohr von ca. 6 mm Durchmesser verbunden waren[2]), stand im Wasserbade. Weil beim Durchgang des Stromes durch dieses enge Verbindungsrohr Wärme producirt wird, so wurden die Ablesungen an der Brücke so schnell als möglich gemacht. Ausserdem wartete man, bis die ein-

---

1) F. Kohlrausch, Wied. Ann. **26**. p. 178. 1885. Vgl. daselbst auch die Correctionen wegen der Füllungshöhe.

2) F. Kohlrausch, Wied. Ann. **6**. Taf. I, Fig. 2. 1879.

getretene Constanz der Einstellungen den Temperaturausgleich zwischen Lösung und Wasserbad anzeigte.

Von der Brücke in Walzenform nach Kohlrausch wurden meistens die Widerstände 100 und 1000 Ohm benutzt. Die Werthe waren auf einen Normalrheostaten zurückgeführt. Der Brückendraht war calibrirt und wurde öfters controllirt.

Die Widerstandscapacität der beiden Gefässe wurde bestimmt mit Normal- und Theilnormallösungen von KCl und NaCl; diejenige des grösseren Gefässes mit Lösungen vom Moleculargehalt 0,05, 0,02 und 0,01, unter Annahme des Leitvermögens dieser Lösungen nach Kohlrausch bei 18° gleich 5415, 2246 und $1147 . 10^{-10}$ für KCl und 4485, 1876 und $962 . 10^{-10}$ für NaCl(Hg = 1). Für das kleinere Gefäss kamen Lösungen vom Moleculargehalt 1,00, 0,5 und 0,1 zur Anwendung.

Die gefundenen Quecksilbercapacitäten sind: für das grössere Gefäss

| $m$ = | 0,05 | 0,02 | 0,01 | Mittel |
|---|---|---|---|---|
| NaCl | 1073,9 | 1072,5 | 1073,2 | $1073 . 10^{-8}$ Ohm; |
| KCl | 1071 | 1075 | 1073 | |

für das kleinere Gefäss

| $m$ = | 1,00 | 0,5 | 0,1 | Mittel |
|---|---|---|---|---|
| KCl | 1652,4 | 1653,0 | 1650,1 | $1651,7 . 10^{-6}$ Ohm. |
| NaCl | 1650,7 | 1651,3 | 1653,0 | |

Soweit es möglich war, wurden die Lösungen in der Art bereitet, dass das reine Salz direct abgewogen, in Wasser gelöst, und diese Lösung auf 1 l aufgefüllt wurde. In den Fällen, wo ein genaues Abwägen des Salzes nicht anging, wurde zunächst eine concentrirte Lösung hergestellt und diese dann auf Grund des specifischen Gewichtes bis zur Normalstärke gebracht. Zu diesem Zwecke wurden Tabellen, die den Zusammenhang zwischen specifischem Gewicht und Procentgehalt angeben, benutzt, und zwar die von Kohlrausch für $SrCl_2$ und $Ca(NO_3)_2$, von Franz für $Ba(C_2H_3O_2)_2$, von Hager für $Ca(C_2H_3O_2)_2$.

Die so gewonnenen Normallösungen wurden noch auf ihre Richtigkeit geprüft durch Vergleichung ihres specifischen Gewichtes mit den von anderen Autoren angegebenen Zahlen, und, soweit Daten über die electrische Leitfähigkeit von anderen vorlagen, auch durch Vergleichung mit diesen.

Die gefundenen specifischen Gewichte für die Normallösungen ($m = 1$) sind folgende:

| Salz | Spec. Gew. 18/4 | Salz | Spec. Gew. 18/4 |
|---|---|---|---|
| $\frac{1}{2}$ $CaCl_2$ | 1,0435 | $\frac{1}{2}$ $SrCl_2$ | 1,06765 |
| $\frac{1}{2}$ $Ca(NO_3)_2$ | 1,0611 | $\frac{1}{2}$ $Sr(NO_3)_2$ | 1,0816 |
| $\frac{1}{2}$ $Ca(C_2H_3O_2)_2$ | 1,0386 | $\frac{1}{2}$ $Sr(C_2H_3O_2)_2$ | 1,0669 |
| $\frac{1}{2}$ $Ba(C_2H_3O_2)_2$ | 1,0843 | $\frac{1}{2}$ $K_2C_2O_4$ | 1,0575 |

Die Lösungen vom Moleculargehalt $m = 0{,}5$ bis $m = 0{,}05$ wurden aus den Normallösungen durch directe Verdünnungen in einer Messflasche von 100 ccm dargestellt (Das kleinere Gefäss fasste ungefähr 40 ccm.)

Für die Herstellung der verdünnteren Lösungen wurde der von Hrn. F. Kohlrausch[1]) verfolgte Weg benutzt. Das Gefäss wurde zunächst mit 500 ccm Wasser gefüllt und die Leitfähigkeit des letzteren bestimmt. Dann entnahm ich dem Gefäss 9,5 ccm Wasser und fügte statt dessen mit Hülfe einer sehr genauen Pipette unter drei- bis viermaligem Nachspülen von der Lösung vom Gehalt $m = 0{,}1$:

0,5, 0,5 2,0 und 2,0 ccm

und von der Lösung vom Gehalt $m = 1{,}0$:

0,5 2,0 und 2,0 ccm

zu. Auf diese Weise erhält man Lösungen von den Gehalten:

$m = 0{,}0001018$ 0,0002034 0,0006079 0,0010090
0,002016 0,006024 0,010000.

*Temperatur.* Bei weitaus den meisten meiner Beobachtungen hielt ich die Temperatur durch Kühlen von aussen mit einem Stückchen Eis oder dadurch, dass das Becherglas mit Wasser befeuchtet wurde, oder durch Erwärmen mit der Hand auf $18{,}00 \pm 0{,}02^0$.

Zur Vermeidung der Parallaxe diente eine Visirlinie auf der Fensterscheibe.

Die Bestimmung des Temperaturcoefficienten wurde an den ursprünglichen Normallösungen ausgeführt.

*Die untersuchten Salze* sind: Calciumsulfat, Calciumchlorid, Calciumnitrat, Calciumacetat; Strontiumchlorid, Strontiumnitrat, Strontiumacetat; Baryumacetat; Silberacetat; Kaliumoxalat.

1) F. Kohlrausch, Wied. Ann. **26.** p. 175. 1885.

$CaSO_4$: Wegen der Schwerlöslichkeit wurden nur Lösungen bis zum Gehalt $m = 0,01$ untersucht. 0,3400 g wurden nach Vertreibung des Krystallwassers abgewogen und auf $^1/_2$ l verdünnt.

$CaCl_2$: Das Salz wurde zwei Stunden lang über 200° erhitzt, im Exsiccator gekühlt, dann 27,713 g abgewogen und auf $^1/_2$ l verdünnt.

$Ca(NO_3)_2$: Spec. Gewicht der Originallösung 1,1141. Nach Kohlrausch[1]) bedeutet das 13,822 g Salz in 100 g Lösung. Für die Normallösung wurden 593,02 g von der Lösung abgewogen und auf 1 l verdünnt.

$Ca(C_2H_3O_2)_2$: Spec. Gewicht der Originallösung $= 1,1443$. Nach Hager[2]) bedeutet das 27,234 g Salz in 100 g Lösung. Normallösung: 289,86 g von der Lösung wurden auf 1 l verdünnt.

$SrCl_2$: Spec. Gewicht der Originallösung $= 1,1343$. Nach Kohlrausch (l. c.) bedeutet das 13,922 g Salz in 100 g Lösung. Normallösung: 568,38 g von der Lösung wurden auf 1 l verdünnt.

$Sr(NO_3)_2$: Das Salz wurde zuerst umkrystallisirt, zwischen 75 und 85° getrocknet und dann 105,79 g zu 1 l gelöst.

$Sr(C_2H_3O_2)_2$: Mit diesem Salze führte ich zuerst eine Bestimmung des Krystallwassergehaltes aus, welcher $= 4,1$ Proc. gefunden wurde, also fast $^1/_2$ Molecül $H_2O$ entsprechend. Dann löste ich 107,26 g zu 1 l.

$Ba(C_2H_3O_2)_2$: Spec. Gewicht der Originallösung $= 1,1724$. Nach Franz[3]) bedeutet das 22,349 g Salz in 100 g Lösung. Normallösung: 570,03 g von der Lösung wurden auf 1 l verdünnt.

$K_2C_2O_4$: Das Salz wurde über $H_2SO_4$ gut getrocknet und dann 92,11 g (ein Molecül $H_2O$ mit gerechnet) zu 1 l gelöst.

$AgC_2H_3O_2$: Alle Beobachtungen mit diesem Salze wurden unter Ausschluss von Tageslicht ausgeführt. Für $m = 0,01$ wurde 0,8347 g Salz direct abgewogen und auf $^1/_2$ l verdünnt.

Die spec. Gewichte der Normallösungen vgl. p. 128.

*Wasser.* Das Wasser für die sehr verdünnten Lösungen wurde durch eine zweite Destillation von Wasser aus einer verzinnten Kupferblase durch einen Zinnkühler hergestellt.

---

1) Kohlrausch, Wied. Ann. **6**. p. 11. 1879.

2) Hager, Adjumenta varia chem. et phys. Leipzig 1876.

3) Franz, Fortschritte der Physik. **28**. p. 52. 1872.

Der Kessel wird durch einen grossen Bunsenbrenner geheizt, dessen Verbrennungsgase in den Abzug geleitet werden. Erst nach ungefähr anderthalbstündiger Destillation hatte das übergehende Wasser die gewünschte gute Beschaffenheit: dann destillirte gewöhnlich während drei Stunden ein Wasser über, dessen Leitfähigkeit von 0,75 bis $1,5 . 10^{-10}$ schwankte: Ein paarmal war die Leitfähigkeit sogar bloss $0,68 . 10^{-10}$.

Das Wasser wurde in einer Flasche mit Glasstöpsel, die mit einer Glasglocke bedeckt wurde, aufbewahrt.

**Resultate.**

Bei $CaCl_2$, $Ca(NO_3)_2$ und $SrCl_2$ ging ich mit meinen Messungen nicht über die Normallösungen hinaus, da Hr. F. Kohlrausch in einer früheren Arbeit[1]) schon die concentrirten Lösungen untersucht hat. Indess bezog sich seine erste Arbeit nicht auf Normallösungen, sondern auf den Procentgehalt: deshalb sind die Werthe für die Normallösungen und ihre Multiplen interpolirt und in den meisten Fällen stimmte der interpolirte Werth vortrefflich mit dem von mir direct beobachteten. Bei $Ca(NO_3)_2$ zeigte sich eine geringe Differenz, indem ich für die Normallösung $k . 10_8 = 536,4$, anstatt des interpolirten Werthes 541 fand.

Tabelle I.

$\frac{1}{2}$ $CaSO_4$

| $m$ | $k_{18} . 10^{10}$ |
|---|---|
| (Wasser) | (1,465) |
| 0,0001 | 10,789 |
| 0,0005 | 51,234 |
| 0,0010 | 97,714 |
| 0,0050 | 402,30 |
| 0,0100 | 719,81 |
| 0,0100 | 815,42 (für 23,77°) |

$AgC_2H_3O_2$

| $m$ | $k_{18} . 10^{10}$ |
|---|---|
| (Wasser) | (1,206) |
| 0,0001053 | 8,395 |
| 0,0002083 | 16.687 |
| 0,0006000 | 48,108 |
| 0,0009615 | 76,844 |
| 0,0050 | 388,68 |
| 0,0100 | 750,40 |

$\frac{1}{2}$ $CaCl_2$

| $m$ | $k_{18} . 10^{10}$ |
|---|---|
| (Wasser) | (1,603) |
| 0,0001018 | 10,983 |
| 0,0002034 | 21,686 |
| 0,0006079 | 64,084 |
| 0,001009 | 105,17 |
| 0,002016 | 208,69 |
| 0,006024 | 594,35 |
| 0,01 | 964,65 |
| 0.05 | 4341,6 |
| 0,10 | 8218,0 |
| 0,50 | 35008 |
| 1,0 | 63310 |
| 2,0 | 108300 |
| 3,0 | 138900 |
| 4,0 | 158300 |
| 5,0 | 166600 |
| 6,0 | 164400 |

1) F. Kohlrausch, Wied. Ann. **6.** p. 38—39. 1879.

| $\frac{1}{2}$ $Ca(NN_3)_2$ | | $\frac{1}{2}$ $Ca(C_2H_3O_2)_2$ | |
|---|---|---|---|
| $m$ | $k_{18} \cdot 10^{10}$ | $m$ | $k_{18} \cdot 10^{10}$ |
| (Wasser) | (1,663) | (Wasser) | (1,345) |
| 0,0001018 | 11,138 | 0,0001018 | 7,387 |
| 0,0002034 | 22,058 | 0,0002034 | 14,417 |
| 0,0006079 | 64,499 | 0,0006079 | 42,154 |
| 0,001009 | 105,99 | 0,001009 | 69,084 |
| 0,002016 | 208,11 | 0,002016 | 135,44 |
| 0,006024 | 597,59 | 0,006024 | 383,61 |
| 0,01 | 963,3 | 0,01 | 616,34 |
| 0,05 | 4266,0 | 0,05 | 2596,9 |
| 0,10 | 7948,0 | 0,10 | 4663,6 |
| 0,50 | 31711,0 | 0,50 | 15972 |
| 1,0 | 53640 | 1,00 | 23708 |
| 2,0 | 81800 | 1,00 | 28120 } |
| 3,0 | 94600 | | für 26,00° |
| 4,0 | 98300 | 2,00 | 29752 |
| 5,0 | 94600 | 3,00 | 27108 |
| 6,0 | 84500 | | |

| $\frac{1}{2}$ $SrCl_2$ | | $\frac{1}{2}$ $Sr(NO_3)_2$ | |
|---|---|---|---|
| (Wasser) | (1,024) | (Wasser) | (1,095) |
| 0,0001018 | 11,449 | 0,0001018 | 10,623 |
| 0,0002034 | 22,564 | 0,0002034 | 21,056 |
| 0,0006079 | 65,769 | 0,0006079 | 61,652 |
| 0,001009 | 107,90 | 0,001009 | 101,37 |
| 0,002016 | 212,05 | 0,002016 | 198,74 |
| 0,006024 | 608,34 | 0,006024 | 568,26 |
| 0,01 | 986,62 | 0,01 | 919,98 |
| 0,05 | 4404,7 | 0,05 | 4009 |
| 0,10 | 8492 | 0,10 | 7462,8 |
| 0,50 | 35396 | 0,50 | 28858 |
| 1,0 | 63890 | 1,0 | 47837 |
| 2,0 | 108200 | 1,0 | 56820 } |
| 3,0 | 138700 | | für 26,00° |
| 3,5 | 149900 | 3,0 | 80530 |

| $\frac{1}{2}$ $Sr(C_2H_3O_2)_2$ | | $\frac{1}{2}$ $Ba(C_2H_3O_2)_2$ | |
|---|---|---|---|
| (Wasser) | (1,222) | (Wasser) | (1,019) |
| 0,0001018 | 7,837 | 0,00009990 | 7,699 |
| 0,0002034 | 15,626 | 0,0001996 | 15,373 |
| 0,0006079 | 46,367 | 0,0005964 | 45,260 |
| 0,001009 | 76,356 | 0,0009901 | 74,266 |
| 0,002016 | 149,02 | 0,001978 | 145,84 |
| 0,006024 | 426,97 | 0,005911 | 415,84 |
| 0,01 | 687,53 | 0,009814 | 670,09 |
| 0,05 | 2936,6 | 0,05 | 2939,2 |
| 0,10 | 5328,7 | 0,10 | 5390,6 |
| 0,50 | 18920 | 0,50 | 19754 |
| 1,0 | 29126 | 1,0 | 31169 } |
| 2,0 | 36577 | 1,0 | für 26,00° |
| 3,0 | 34976 | 2,0 | 42203 |

| | |
|---|---|
| [illegible] | [illegible] |
| 0,05 | 4693,4 |
| 0,10 | 8839,1 |
| 0,50 | 37570 |
| 1,00 | 68783 |
| 1,5 | 95900 |

Die erste Columne der vorstehender Gehalte für *m* gr-Aequ./Liter, die zweite c vermögen vermindert um das des Wasser

In Tabelle II sind die Aequivalentlei runde *m* interpolirt.

## Tabelle II.

| $\frac{1}{2}CaSO_4$ *m* | $\frac{k}{m}\cdot 10^8$ | $\frac{1}{2}CaCl_2$ *m* | $\frac{k}{m}\cdot 10^8$ |
|---|---|---|---|
| 0,0001 | 1079 | 0,0001 | 1078,9 |
| 0,0005 | 1025 | 0,0002 | 1066,2 |
| 0,001 | 977,1 | 0,0006 | 1054,2 |
| 0,005 | 804,6 | 0,001 | 1042,3 |
| 0,01 | 719,8 | 0,002 | 1035,2 |
| | | 0,006 | 986,7 |
| | | 0,01 | 964,7 |
| | | 0,05 | 868,3 |
| | | 0,1 | 821,8 |
| | | 0,5 | 700,2 |
| | | 1,0 | 638 |

$AgC_2H_3O_2$

| *m* | $\frac{k}{m}\cdot 10^8$ |
|---|---|
| 0,0001 | 797,2 |
| 0.0002 | 801,1 |

| | $\frac{1}{2}SrCl_2$ | $\frac{1}{2}Sr(NO_3)_2$ | $\frac{1}{2}Sr(C_2H_3O_2)_2$ | $\frac{1}{2}Ba(C_2H_3O_2)_2$ | $\frac{1}{2}K_2C_2O_4$ |
|---|---|---|---|---|---|
| $m$ | $\frac{k}{m}\cdot 10^8$ | $\frac{k}{m}\cdot 10^8$ | $\frac{k}{m}\ 10^8$ | $\frac{k}{m}\cdot 10^8$ | $\frac{k}{m}\cdot 10^8$ |
| 0,0001 | 1124,7 | 1043,5 | 769,8 | 770,7 | 1171,5 |
| 0,0002 | 1109,4 | 1035,2 | 768,3 | 770,2 | 1148,9 |
| 0,0006 | 1081,9 | 1014,2 | 762,7 | 758,9 | 1145,7 |
| 0,001 | 1069,4 | 1004,7 | 756,8 | 750,1 | 1137,4 |
| 0,002 | 1051,8 | 985,8 | 737,4 | 737,3 | 1123,9 |
| 0,006 | 1009,9 | 943,3 | 708,8 | 703,5 | 1080,2 |
| 0,01 | 986,6 | 920,0 | 687,5 | 682,8 | 1054,7 |
| 0,05 | 880,9 | 801,8 | 587,3 | 587,8 | 938,7 |
| 0,1 | 849,2 | 746,3 | 532,9 | 539,1 | 883,9 |
| 0,5 | 707,9 | 577,2 | 378,4 | 395,1 | 751,4 |
| 1,0 | 639 | 478 | 291,2 | 311,7 | 688 |
| 1,5 | 588 | | | | 639 |
| 2,0 | 541 | | 182,8 | 211,0 | |
| 2,5 | 500 | | | | |
| 3,0 | 462 | 268,4 | 116,6 | | |
| 3,5 | 428 | | | | |

Folgende Zahlen für Strontiumsulfat stellte mir Hr. Kohlrausch zur Verfügung. Eine gesättigte Lösung, welche mit Wasser 1,3 hergestellt wurde, war zweimal filtrirt worden. Dieselbe hatte hierdurch ihr Leitvermögen von dem ursprünglichen Betrage 121,5 auf 127,2 vermehrt, sodass jetzt für das Wasser 7,0 abzurechnen war. Die weitere Verdünnung wurde wieder mit Wasser 1,3 vorgenommen und der Betrag des jeweiligen für die relative Menge des Wassers gebildeten arithmetischen Mittel abgerechnet. Dann ergab sich

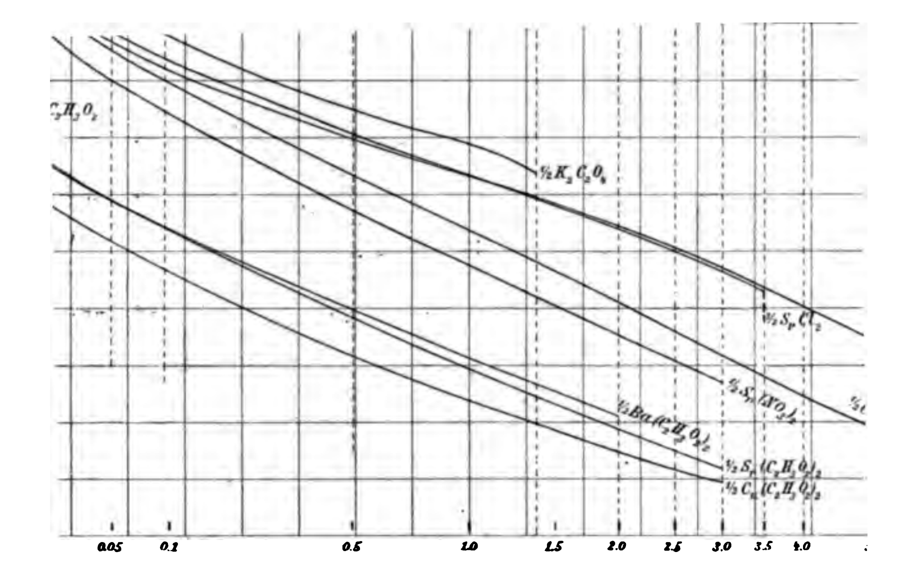
| $\frac{1}{2}SrSO_4$ | | |
|---|---|---|
| $m$ = 0,000157 | $k \cdot 10^{10}$ = 17,2 | $k/m \cdot 10^8$ = 1096 |
| 313 | 32,8 | 1048 |
| 619 | 62,2 | 1005 |
| 780 | 77,1 | 988 |
| 0,001260 | 120,2 | 954 |

Die letzten $m$ sind so berechnet, als ob $SrSO_4$ ebenso leitete wie $CaSO_4$.

### Graphische Wiedergabe der molecularen Leitfähigkeit.

Bei der graphischen Wiedergabe trug ich die Grösse $k/m$ als Ordinate und $m^{1/3}$ als Abscisse auf, wie Hr. F. Kohlrausch[1]) es gethan hat. Bei Verwendung dieser beiden Ausdrücke kann man den Verlauf der Curve für alle möglichen Concentrationen leicht und in kleinem Format zeichnen.

1) F. Kohlrausch, Wied. Ann. **26**. p. 197. 1885.



0.05
0.1
0.5
1.0
1.5
2.0
2.5
3.0
3.5
4.0
$C_2H_3O_2$
$\frac{1}{2}K_2C_2O_4$
$\frac{1}{2}S_r Cl_2$
$\frac{1}{2}S_r(NO_3)_2$
$\frac{1}{2}Ba(C_2H_3O_2)_2$
$\frac{1}{2}S_r(C_2H_3O_2)_2$
$\frac{1}{2}C_a(C_2H_3O_2)_2$

In den meisten Fällen ist der Verlauf der Curve, welche die moleculare Leitfähigkeit wiedergiebt, ganz regelmässig, und besonders bei den grossen Verdünnungen ist meistens keine Neigung zur Abweichung von dem im allgemeinen geradlinigen Verlauf vorhanden.

Bei $AgC_2H_3O_2$ wurden drei getrennte Bestimmungen ausgeführt, und in allen diesen begann die Curve bei den schwächsten Lösungen ansteigend, statt sofort abfallend.[1]) Bei einer Versuchsreihe wurde die Verdünnung bis zum Gehalt $m = 0{,}00001$ getrieben und bei diesem Punkte der Werth erreicht:

$$\frac{k}{m} \cdot 10^8 = 782.$$

Dieser Richtungswechsel der Curve bei den Lösungen äusserster Verdünnung ist charakteristisch für freie Säuren oder Basen; weshalb er aber bei $AgC_2H_3O_3$ auch auftritt, obgleich er sonst bei keinem Salze beobachtet wurde, dafür weiss ich keinen Grund. Das Salz roch beinahe nicht nach Essigsäure. Möglicherweise wird ein gründlicheres Studium der Acetate dazu führen, die Ursache für dieses eigenthümthümliche Verhalten zu ermitteln.

Die Curve für $CaSO_4$ stimmt nahe mit dem Verlaufe der Curven für $MgSO_4$, $ZnSO_4$ und $CuSO_4$, welche Hr. Kohlrausch[2]) bestimmt hat, überein. $SrSO_4$ fällt merklich mit $CaSO_4$ zusammen.

**Temperaturcoefficient.**

Die folgende Tabelle enthält die zwischen 18 und 26° bestimmten Temperaturcoefficienten der Normallösungen, für $CaSO_4$ für $m = 0{,}01$.

Die Zahlen für $CaCl_2$, $Ca(NO_3)_2$ und $SrCl_2$ stammen von Kohlrausch (l. c.).

Tabelle III.

| Salz | $\frac{\Delta k}{k_{18}}$ | Salz | $\frac{\Delta k}{k_{18}}$ |
|---|---|---|---|
| $CaSO_4$ | 0,023 | $SrCl_2$ | 0,0212 |
| $CaCl_2$ | 0,0213 | $Sr(NO_3)_2$ | 0,0224 |
| $Ca(NO_3)_2$ | 0,0219 | $Ba(C_2H_3O_2)_2$ | 0,022 |
| $Ca(C_2H_3O_2)_2$ | 0,023 | $K_2C_2O_4$ | 0,0209 |

1) Bei Loeb u. Nernst (Zeitschr. f. phys. Chem. **2**. p. 959. 1888) krümmt sich die Curve bei 0,001 ebenfalls.

2) F. Kohlrausch, Wied. Ann. **26**. p. 196. 1885.

..... wie dasjenige von Wien, folgender
Vor dem Pol eines gewöhnlichen Telepho
Feder angebracht, die an einem Ende b
anderen, freischwingenden, einen kleinen
Magnet konnte mit Hülfe einer Schraub
Entfernung von der Feder gebracht werde
war mit einer Schraube so in Verbind
schwingende Theil beliebig verlängert od
konnte.

Am Inductionsapparat wurde eine U
der gleichen Grösse wie die Feder am T
und mit Hülfe der Schraubeneinstellung
konnten beide Federn auf die gleiche Schwi
werden. Durch Messung der Schwingunger
Walze wurde diese Einstellung von Zeit z

Späterhin verwendete ich, so wie
brecherfeder am Inductionsapparat einen
dessen Länge durch bewegliche Stege verän

In einer Entfernung von ungefähr 2 m
optischen Telephon einen kreisförmig geb
Gasflamme zum Glühen erhitzten Platin
helle Kreis wurde vom Spiegel in ein F
Ocularmikrometer reflectirt.

Wurde nun ein Wechselstrom durch di
geschickt, so gerieth die Feder in Schwing
blickte im F...

widerständen, erscheint im optischen statt des Lichtstreifens ein einfacher Kreis, der sich aber bei der geringsten Verschiebung des Brückencontacts in zwei durch einen Lichtstreifen verbundene Kreise auflöst. Die Nullstellung ist durch die Coincidenz der beiden Kreise bestimmt.

Wenn aber im akustischen Telephon nur ein schlechtes Minimum zu erreichen war und also der Ton nie ganz zum Verschwinden kam, so musste die Nullstellung im optischen Telephon bestimmt werden durch Verschieben des Brückencontacts, bis der Lichtstreifen an dem Ocularmikrometer die geringste Länge zeigte.

Es ist mir allerdings nur gelungen, das optische Telephon zu einer regelmässigen Bewegung zu bringen, wenn ich eine Schwingungszahl von höchstens 50 bis 60 in der Secunde brauchte.

Die nachstehende Tabelle enthält die Brückenablesungen, die unmittelbar nacheinander an den beiden Telephonen bei der Vergleichung von Widerständen von etwa 100 Ohm gemacht wurden.

Es gab also das optische und das akustische Telephon merklich dieselben Resultate. In der ersten Reihe wurden Metallwiderstände verglichen, in den übrigen dreien metallische mit Flüssigkeitswiderständen; da die letzteren sich nicht in einem Wasserbade befanden, haben die Ablesungen einen Gang.

Tabelle IV.

| Minimum: gut | | gut | |
|---|---|---|---|
| Opt. | Akust. | Opt. | Akust. |
| 491,0 | 491,1 | 525,3 | 525,4 |
| 491,0 | 491,0 | 525,4 | 525,4 |
| 491,0 | 491,0 | 526,0 | 525,9 |
| 491,1 | 491,0 | 526,1 | 526,1 |
| 491,0 | 491,0 | 526,6 | 526,5 |
| schlecht | | mässig | |
| 559,0 | 559,2 | 482,0 | 481,9 |
| 558,4 | 558,4 | 481,8 | 481,8 |
| 558,1 | 558,0 | 481,0 | 480,9 |
| 556,6 | 556,7 | 480,0 | 480,0 |
| | | 479,0 | 479,0 |
| | | 474,0 | 474,0 |
| | | 474,0 | 473,9 |

Der verwendete Destillationsapparat
Flasche von 6 l Inhalt mit verhältnissm
der mit Hülfe eines paraffinirten Korkes
verbunden war. Dieses Rohr hatte ein
und einen Durchmesser von 12 mm. Uebe
war ein zweites Rohr gesteckt, das weiter
lichte Weite ausgezogen und abwärts geb
leicht in die Vorlage eingeführt werden kon
raum zwischen den beiden Rohren war
gegossen.

Die Kochflasche mit der Heizflamme
Abzug aufgestellt. Das Kühlrohr ragte s
hinein, dass alle Gefahr der Berührung
Kohlendioxyd ausgeschlossen war.

Bei den ersten Versuchen verwendete
das schon manche Jahre als Kühlrohr g
Zusammensetzung des Glases ist mir unbel

Zur Destillation verwendete ich Wasser,
fähigkeit von ca. $8 . 10^{-10}$ hatte. Es dauer
Stunde, bis das Wasser zu sieden anfing.

Bei allen Versuchen waren die ersten D
als das ursprüngliche Wasser, obschon d
Operation gut ausgespült wurde. Nach
reichte die Leitfähigkeit denselben Werth v
lichen Wasser

rohr herstellte, das frisch aus der Gehlberger Glashütte von Schilling kam.

Die folgende Tabelle enthält die Angaben der Zeit seit dem Beginne des Siedens, und die diesen entsprechenden Werthe der Leitfähigkeit. Die Zahlen 7,8, 2,3 und 2,0 sind die Leitvermögen des Wassers, von welchem abdestillirt wurde.

Tabelle V.

| 7,8 | | 2,3 | | 2,0 | |
|---|---|---|---|---|---|
| Zeit | $k_{18} . 10^{10}$ | Zeit | $k_{18} . 10^{10}$ | Zeit | $k_{18} . 10^{10}$ |
| 0 min | 8,2 | 0 min | 3,1 | 0 min | 2,6 |
| 10 | 5,0 | 10 | 2,7 | 15 | 1,9 |
| 20 | 3,9 | 45 | 1,6 | 35 | 1,4 |
| 35 | 2,9 | $1^h$ 10 | 1,58 | 50 | 1,1 |
| 45 | 2,6 | $1^h$ 30 | 1,30 | $1^h$ 20 | 1,05 |
| $1^h$ 05 | 1,8 | $1^h$ 50 | 1,15 | $1^h$ 45 | 0,89 |
| $1^h$ 20 | 1,4 | $2^h$ 10 | 1,00 | $2^h$ 00 | 0,82 |
| $1^h$ 45 | 1,4 | $2^h$ 25 | 0,89 | $2^h$ 30 | 0,72 |
| $2^h$ 00 | 1,35 | | | $3^h$ 30 | 0,69 |
| $2^h$ 20 | 1,27 | | | $4^h$ 00 | 0,65 |

Von dem Zeitpunkte ab, wo die Leitfähigkeit ihren tiefsten Werth erreicht hatte, blieb sie constant, bis nahezu alles Wasser überdestillirt war, selbst in einem Falle, wo ich die Destillation so lange fortsetzte, bis nur noch ca. 200 ccm im Kolben zurückblieben.

Man sieht also, dass *gute Gläser* als Kühler, nachdem sie einige Zeit durch die Destillation ausgewässert worden sind, *sehr gutes Wasser zu liefern vermögen.*

## 7. *Ueber die Polarisation an festen Niederschlägen zwischen Electrolyten; von P. Springmann.*

(Inaugural-Dissertation, Greifswald 1892, für die Annalen bearbeitet von dem Verfasser.)

1. Wenn man durch zwei verschiedenartige Flüssigkeiten, die voneinander durch poröse Scheidewände wie Pergamentpapier oder Thon getrennt sind, einen electrischen Strom schickt, so tritt eine Abnahme der Stromstärke ein, und es entsteht eine electromotorische Gegenkraft. Letztere nimmt besonders dann höhere Werthe an, wenn die beiden Flüssigkeiten miteinander einen Niederschlag geben, welcher sich in den Poren der Scheidewand festsetzen und so eine Niederschlagsmembran bilden kann. Die in neuerer Zeit über diese Erscheinung veröffentlichten Arbeiten von Ostwald[1]), Tammann[2]), Oberbeck[3]) veranlassten mich, den Vorgang an einer Anzahl von Niederschlagsmembranen zu untersuchen, indem es mir ebenso interessant wie wichtig zu sein schien, den *Einfluss der Stromstärke, der Concentration unter Berücksichtigung des Einflusses der Stromstärke, den Einfluss der Temperatur und der Wandbeschaffenheit ins Auge zu fassen.*

2. Der Erörterung der eigentlichen Versuche möchte ich eine Beschreibung meiner Versuchsanordnung voranschicken.

Ich benutzte Glasröhren, die unten durch Pergamentpapier oder Gyps verschlossen waren, wie auch Thonzellen. Ein Becherglas, welches mit der einen Flüssigkeit gefüllt ist, umschliesst auch die beiden die andere Flüssigkeit enthaltenden Glasröhren, welche gewöhnlich die Electroden enthielten, die aus Zink oder Kupfer, in einigen Versuchen aus Silber bestanden. Durch einen Zweigstrom des primären Stromes wurde die Stärke des letzteren bestimmt. Die in dem secundären Stromkreis entstehende electromotorische Kraft wurde

1) W. Ostwald, Zeitschr. f. phys. Chem. **6.** p. 71. 1890.
2) G. Tammann, Zeitschr. f. phys. Chem. **6.** p. 237. 1890.
3) A. Oberbeck, Wied. Ann. **42.** p. 194—204. 1891

durch einen Zweigstrom von 3 Daniell compensirt. Neben dieser Kette war ein Widerstand von 3000 Siemens-Einheiten eingeschaltet. In dem Widerstandskasten, welcher die Zweigleitung bildete, wurde der Widerstand so regulirt, dass am Spiegelgalvanometer noch ein kleiner Ausschlag von ein bis zwei Scalentheilen im Sinne der zu messenden Polarisationskraft entstand. Die electromotorische Kraft der Polarisation, welche durch schnelles Umlegen einer Wippe gemessen wurde, konnte mit Hülfe eines Clarkelementes in Volt umgerechnet werden, indem die Polarisationszelle durch das Clarkelement ersetzt und durch die 3 Daniell compensirt wurden. Dies geschah bei Beginn und Schluss einer kleinen Zahl von Versuchen, sodass der während der Versuche stattfindenden Veränderung des Compensationsstromes Rechnung getragen werden konnte. Das benutzte, im hiesigen physikalischen Institut verfertigte Clarkelement wurde von Zeit zu Zeit mit einem Normalelement der Physikalisch-technichen Reichsanstalt verglichen und als constant befunden.

In den Tabellen bedeutet $t$ die Zeit in Minuten von der Schliessung des polarisirenden Stromes an gerechnet, $i$ die Stärke des primären Stromes in Milliampère, $p$ die beobachteten Werthe der electromotorischen Kraft der Polarisation in Volt. Die verwendeten Flüssigkeiten sind, wenn es zur Unterscheidung erforderlich war, durch ihre Anfangsbuchstaben bezeichnet, die nebenstehende Zahl bedeutet das specifische Gewicht der Flüssigkeit.

3. G. Wiedemann[1]) hat aus älteren Versuchen eine Anzahl von Flüssigkeiten zusammengestellt, welche miteinander feste Niederschläge geben, die durch den electrischen Strom verändert werden. Welche von derartigen Combinationen Polarisation geben, ist noch nicht vollständig untersucht worden. Nach M. Traube[2]) gibt es ausser der Ferrocyankupfer- und Ferrocyanzinkmembran noch zahlreiche Niederschläge, welche Membranform annehmen. Bei meinen Versuchen habe ich Combinationen benutzt, deren Niederschläge theils undurch-

---

1) G. Wiedemann, Lehre von der Electricität. 2. p. 597.

2) B. Reichert und E. du Bois-Reymond, Archiv für Anatomie und Physiologie. p. 124. 1867.

lässig, theils durchlässig sind, um daraus vielleicht ersehen zu können, ob und in welchem Umfange dadurch der Einfluss der Stromdichte und Concentration verändert wird.

Combinationen von Ferro- und Ferricyankalium mit allen löslichen Kupfer- und Zinksalzen geben Polarisation, desgleichen die löslichen Bleisalze zwischen den Sulfaten von Kupfer und Zink. Auch Clorcalcium, Chlorstrontium und Chlorbaryum mit Zinksulfat geben eine allerdings etwas schwächere Polarisation, während die Polarisation der Carbonate und Hydroxyde der Alkalien mit Kupfer- oder Zinksalzen gering ist. Grössere Werthe nimmt die Polarisation bei der Combination von Silbernitrat mit Kupfer- oder Zinkchlorid an und behält den gleichen Werth, wenn umgekehrt Kupfer- oder Zinkchlorid oder Kochsalz zwischen Silbernitratlösung genommen wird. Etwas schwächere Polarisation geben Chlorkalium, Bromkalium, Jodkalium mit Silbernitrat. Zu Beginn meiner Untersuchungen habe ich einige von Oberbeck[1]) angestellte Versuche, namentlich diejenigen, mit dem Ferro- und Ferricyankalium, wiederholt und dieselben Resultate gefunden.

4. Zu der Beschreibung der eigentlichen Versuche übergehend, möge zunächst der Einfluss der Stromstärke oder Stromdichte erörtert werden. Bei den Versuchen mit Bleinitrat und Kupfersulfat ist, wie die nachstehende Tabelle zeigt, das Steigen der Stromstärke bei höheren Werthen der Polarisation auffallend.

Es wird genügen, in der Tabelle nur die 1., 5., 10. Minute anzugeben.

Tabelle 1.

Bleinitrat (1,316) — Kupfersulfat (1,206).

| $t$ | 0 | 1 | 5 | 10 | 0 | 1 | 5 | 10 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $p$ | — | 0,109 | 0,210 | 0,261 | — | 1,738 | 1,964 | 2,020 |
| $i$ | 12,5 | 8,1 | 2,5 | 1,6 | 21,4 | 33,1 | 33,8 | 34,1 |

Gewöhnlich sinkt die Stromstärke anfangs ziemlich bedeutend; der unter $t = 0$ gegebene Werth ist nur ein kleiner Theil von der anfänglichen Stromstärke, konnte jedoch nicht früher be-

1) A. Oberbeck, Wied. Ann. **42.** p. 194. 1891.

stimmt werden, da die Magnetnadel erst nach einigen Secunden eine einigermaassen beobachtbare Gleichgewichtslage einnahm. In der zweiten Reihe obiger Tabelle steigt die Stromstärke sofort von dem Beginn des Versuches an. Während des Versuches ist deutlich sichtbar, wie sich die Kathodenmembran mit Bleisulfat und Blei überzieht. Auch fand Gasentwickelung statt und ist dabei zu beachten, worauf ich noch später zurückkommen werde, dass eben mit dem sichtbaren Beginn derselben die besonders hohen Werthe der Polarisation eintraten. Die erste Reihe zeigt, dass die Stromstärke einen unteren Grenzwerth hat, unter welchem die Polarisation schwach oder so gut wie nicht vorhanden ist. Die von Oberbeck angegebene Begründung der hohen Werthe sowohl der Polarisation als der Stromstärke wurde bei genauer Beobachtung als höchst wahrscheinlich befunden, der ersteren durch eine mit Wasserstoff bedeckte Bleischicht, der letzteren durch das Eindringen des metallischen Bleies. Es war deutlich zu beobachten, wie das metallische Blei die ganze Papiermembran durchsetzte und schliesslich sogar in directe Berührung mit dem Kupfersulfat in der Röhre trat, wodurch die Stromstärke einen Werth annahm, der in dem betreffenden Versuche nicht mehr beobachtet werden konnte. Die von Zeit zu Zeit von der Membran sich ablösenden und zu Boden fallenden Metalltheilchen verursachten ein mehr oder minder heftiges Schwanken der Magnetnadel, indem durch das Ablösen für einen Augenblick die Strombahn verschlechtert wurde.

Das Bleiacetat verhält sich ähnlich wie das Bleinitrat gegen Kupfersulfat. Die Polarisation erreicht in gleicher Zeit nicht ganz dieselben Werthe, wie bei dem Bleinitrat. Auch hier zeigt sich die Erscheinung, dass die Polarisation nicht unterhalb einer gewissen Stromstärke eintritt. Ist diese Stromstärke vorhanden, so tritt gerade beim Bleiacetat die Polarisation plötzlich ein, um dann langsam ihrem Maximum von ungefähr 2 Volt zuzustreben.

Die Ersetzung des Kupfersulfats durch Zinksulfat lieferte dieselben Resultate.

Um bei den Sulfaten des Caliciums, Strontiums und Bariums merkliche Werthe der Polarisation zu erhalten, mussten erheblich grössere Stromstärken vorhanden sein. Da diese

drei Salze sich nicht wesentlich hinsichtlich der Höhe der Polarisationswerthe unterscheiden, so mag nur eine Tabelle vom Strontium angeführt werden.

Tabelle 2.

Chlorstrontium (1,094) — Zinksulfat (1,095).

| *t* | 0 | 1 | 5 | 10 | 0 | 1 | 5 | 10 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| *p* | — | 0,076 | 0,286 | 0,304 | — | 0,006 | 0,022 | 0,024 |
| *i* | 45,1 | 20,2 | 10,6 | 6,8 | 2,2 | 1,9 | 1,2 | 1,0 |

Die Stromstärke nimmt ab. Die Polarisation tritt bei geringer Stromstärke nicht ein.

Durch die Combinationen von Kaliumcarbonat oder Natriumcarbonat oder Kalilauge zwischen Zinkvitriollösungen einen Einfluss der Stromstärke erkennen zu wollen, gelang nicht. In diesen Versuchen blieben die Werthe der Polarisation sehr gering. Selbst sehr hohe Werthe der Stromstärke führten keine grösseren Werthe herbei, sodass die Annahme, dass hier der mehrmals erwähnte Grenzwerth der Stromstärke sehr hoch liegen könnte, sich nicht bestätigte.

Bemerkenswerther sind die Versuche von Silbernitrat zwischen Zinkchloridlösungen.

Tabelle 3.

Silbernitrat (1,060) — Zinkchlorid (1,061).

| *t* | 0 | 1 | 5 | 10 |
|---|---|---|---|---|
| *p* | — | 0,228 | 0,266 | 0,266 |
| *i* | 39,7 | 30,9 | 22,4 | 17,3 |

Zunächst mag bemerkt werden, dass die Polarisation von Silbernitrat mit Zinkchlorid — wie schon Oberbeck bemerkte — sich von den übrigen Versuchen dadurch unterscheidet, dass ihre Richtung diejenige des Hauptstromes ist. Dann zeichnen sich alle Versuche dadurch aus, dass eine bestimmte Höhe der Polarisation sehr bald erreicht wird und nicht überschritten werden kann, gleichviel, welche Stromstärke benutzt wird. Diese Erscheinungen bleiben genau dieselben, wenn Zinkchlorid oder Kochsalz zwischen Silbernitratlösung genommen wird. Dabei wurde zunächst festgestellt, dass die

Silberelectroden in Silbernitrat so schwach polarisirt werden, dass diese Polarisation nnberücksichtigt gelassen werden kann.

Die Combinationen von Chlorkalium, Bromkalium, Jodkalium zwischen Silbernitratlösungen zeigen gleichfalls den Einfluss der Stromstärke.

Tabelle 4.

Chlorkalium (1,036) — Sibernitrat (1,036).

| *t* | 0 | 1 | 5 | 10 | 0 | 1 | 5 | 10 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| *p* | — | 0,017 | 0,021 | 0,025 | — | 0,025 | 0,032 | 0,077 |
| *i* | 9,5 | 9,8 | 9,9 | 10,1 | 31,4 | 32,9 | 37,5 | 48,2 |
| | Bromkalium (1,036) — Silbernitrat (1,036). | | | | | | | |
| *p* | — | 0,003 | 0,036 | 0,093 | — | 0,009 | 0,288 | 0,411 |
| *i* | 7,9 | 8,2 | 8,2 | 8,3 | 18,9 | 17,7 | 18,0 | 18,0 |
| | Jodkalium (0,036) — Silbernitrat (1,036). | | | | | | | |
| *p* | — | 0,005 | 0,047 | 0,094 | — | 0,045 | 0,291 | 0,462 |
| *i* | 6,4 | 6,7 | 6,7 | 6,7 | 18,3 | 17,4 | 17,7 | 18,3 |

Die Reihen lassen zunächst wieder erkennen, dass unterhalb einer bestimmten Stromstärke die Polarisation unbedeutend ist. Letztere nimmt beim Chlorkalium auch bei grösseren Stromstärken nicht hohe Werthe an, etwas höhere beim Bromkalium und noch höhere beim Jodkalium, doch jedenfalls unter $^1/_2$ Volt. Grössere Werthe als $^1/_2$ Volt vermochten selbst bedeutendere Stromstärken nicht hervorzubringen. Die Stromstärke nimmt bei diesen Versuchen stets zu.

Fassen wir zusammen, welchen Einfluss die Stromstärke bez. Stromdichte auf den Verlauf der Polarisation hat, so lässt sich Folgendes sagen: Unterhalb einer bestimmten, von der Natur der Electrolyse abhängigen Grenze der Stromdichte tritt geringe oder gar keine Polarisation ein. Diese Grenze liegt um so niedriger, je grössere Werthe der Polarisation die betreffende Combination im weiteren Verlauf zu liefern vermag. Bei niedriger Stromstärke kann in Combinationen, in denen ein Steigen der Stromstärke stattfindet, diese Grenze nach einiger Zeit erreicht werden. Die höheren Werthe der Polarisation treten sofort mit Erreichung dieser Grenze ein, bei den Niederschlägen von Bleisulfat sogar plötzlich. Ueber eine obere Grenze kann die Polarisation nicht steigen, gleichviel, wie sehr

die Stromstärke sich erhöht. Diese obere Grenze ist nur abhängig von den benutzten Niederschläger..

Am Schlusse der Betrachtung des Einflusses der Stromdichte werde noch eine bemerkenswerthe Erscheinung erwähnt. Dieselbe trat in allen vorhergehenden Versuchen ein. Deshalb wird ein Beispiel genügen:

Tabelle 5.

Chlorbarium (1,093) — Zinksulfat (1,298).

| $t$ | 0 | 1 | 5 | 9 | 10 | 20 | 21 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $p$ | — | 0,188 | 0,451 | 0,516 | 0,284 | 0,033 | 0,476 |
| $i$ | 11,1 | 11,1 | 12,6 | 12,6 | — | — | — |

In dieser Reihe wurde der die Polarisation erzeugende Strom nach der 9. Minute unterbrochen, worauf natürlich die Polarisation bis zu einem äusserst geringen Werthe abnahm. In der 20. Minute wurde der Strom wieder durchgeschickt, und die Polarisation nahm sofort nahezu den Werth an, den sie vorher als Maximum erreicht hatte. Im weiteren Verlauf verhielt sich dann die Polarisation genau so wie vorher. Diese Unterbrechung konnte zu jeder beliebigen Zeit vorgenommen werden; bei erneutem Schliessen war das Resultat stets dasselbe, auch unabhängig davon, welche Stromstärke in dem Versuche vorhanden war.

5. *Der Einfluss der Concentration* lässt sich ebenso deutlich erkennen, wie derjenige der Stromstärke. Es mögen nur einige Reihen angeführt werden.

Tabelle 6.

Bleinitrat — Kupfernitrat.

$B$: 1,316 $K$: 1,206

| $t$ | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 10 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $p$ | — | 1,738 | 1,903 | 1,944 | 1,954 | 1,964 | 2,020 |
| $i$ | 21,4 | 33,1 | 33,8 | 34,3 | 34,0 | 33,8 | 34,1 |
| | | | $B$: 1,060 | | $K$: 1,059 | | |
| $p$ | — | 0,109 | 0,160 | 0,709 | 1,348 | 1,655 | 1,983 |
| $i$ | 28,4 | 10,8 | 9,4 | 10,4 | 15,7 | 19,6 | 43,1 |

In der ersten Reihe, welche die grössere Concentration aufweist, beginnt, da auch die mehrmals erwähnte untere

Grenze der Stromstärke überschritten ist, die Polarisation sofort. Dagegen tritt in der zweiten Reihe, der schwächeren Concentration, die Polarisation erst in der 3. Minute ein. Das Bleiacetat an der Stelle des Nitrats gab dieselben Resultate. Ebenso wurde in allen übrigen Combinationen, die bei der Beschreibung des Einflusses der Stromstärke angeführt sind, beobachtet, dass die höhere Concentration der Entwickelung der Polarisation förderlich ist. Jedoch ist dieser Einfluss nicht derart, dass die Polarisation etwa bis zum gesättigten Zustand der Salzlösung fortwährend zunimmt. Eine mittlere Concentration gibt den höchsten Werth, den die betreffende Combination überhaupt geben kann. Dieser Werth steigt nicht mehr bei wachsender Concentration, nimmt aber bei schwächerer Concentration bis zum salzfreien Zustand der Flüssigkeit ab.

6. Bei der Entwickelung der Polarisation ist *die Temperatur* ein wichtiger Factor. In den über das Verhalten der Polarisation bei verschiedenen Temperaturen angestellten Versuchen wurde folgende Anordnung benutzt: Das Blutlaugensalz enthaltende Becherglas stand in einem Wasserbad, unter dem die Flamme vor Beginn des Versuches zur Verhütung von Erschütterungen entfernt wurde. Das Kupfersulfat wurde ebenfalls vorher erwärmt, desgleichen die Glasröhren mit den Papiermembranen. In der Tabelle ist unter $T$ die Temperatur nach Celsiusgraden angegeben. Die bei jeder Temperatur angegebenen Versuche mit geringer Stromstärke zeigen, dass für höhere Temperatur die zum Eintritt der Polarisation erforderliche Grenze der Stromstärke höher ist, als bei niedrigerer Temperatur. Die Versuche mit grösserer Stromstärke zeigen, dass, trotzdem die Stromstärken mit höherer Temperatur bedeutend grösser sind, dennoch die Werthe der Polarisation höher liegen, je niedriger die Temperatur ist. Jeder einzelne Versuch verläuft, wie die graphische Darstellung auch zeigen würde, durchaus regelmässig; die Curven liegen aber um so höher, je niedriger die Temperatur.

Diese Erscheinung wurde in mehreren anderen Versuchen bestätigt gefunden. Als ein zweites noch vervollständigendes Beispiel möge der Versuch mit Bleinitrat und Zinksulfat angeführt werden, welcher auch bei einer Temperatur von 1—2° C. angestellt wurde. Die niedrige Temperatur wurde

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| *i* | 1,8 | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 20,1 | |
| *T* | 15° C. | — | 15° | 15° | 15,2° | |
| *p* | — | 0,019 | 0,035 | 0,063 | — | |
| *i* | 2,1 | 1,8 | 1,8 | 1,8 | 46,6 | [illegible] |
| *T* | 51° | — | 50,5° | 50° | 52,5° | |
| *p* | — | 0,091 | 0,102 | 0,228 | — | |
| *i* | 7,6 | 7,6 | 7,6 | 7,6 | 82,8 | [illegible] |
| *T* | 88° | — | 85° | 80° | 87° | |

Tabelle 8.

**Bleinitrat (1,308) — Zinksulfat (**

| *t* | 0 | 1 | 5 | 10 | 0 | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| *p* | — | 1,718 | 2,100 | 2,171 | — | |
| *i* | 7,0 | 5,5 | 5,8 | 5,8 | 32,0 | 4 |
| *T* | 1,3° | — | 1,3° | 1,3° | 2° | |
| *p* | — | 1,593 | 1,921 | 2,052 | — | |
| *i* | 7,0 | 6,1 | 6,1 | 6,1 | 45,7 | 1[illegible] |
| *T* | 19° | — | 19° | 19° | 19° | |
| *p* | — | 0,106 | 0,270 | 0,390 | — | [illegible] |
| *i* | 7,0 | 6,7 | 5,5 | 5,0 | 56,3 | |
| *T* | 55° | — | 53° | 51° | 51° | |
| *p* | — | 0,028 | 0,039 | 0,056 | — | |
| *i* | 2,4 | 2,4 | 2,4 | 2,4 | 70,0 | 2 |
| *T* | 96,5° | — | 96° | 94° | 95° | |

Diese Reihe zeigt das Verhalten der P
verschiedenen Temperaturen. In der hö
konnte weder bei

Stromstärke entstand. Bei 2° brachte eine geringere Stromstärke schon die höchsten Werthe hervor, und eine grössere Stromstärke erzeugte eine Polarisation, welche bei etwa 19° nicht zu Stande kam trotz bedeutend höherer Werthe der Stromstärke. Demnach kann geschlossen werden, dass niedrigere Temperatur die Entstehung der Polarisation begünstigt.

7. Die bisherigen Resultate wurden bestätigt, wenn die Glasröhren durch Thonzellen ersetzt wurden. Wenn diejenige Glasröhre, in welcher die Grenzschicht durch die Electrolyse nicht verstärkt wird, wie z. B. die Anodenmembran bei den Bleisalzen, durch eine Thonzelle ersetzt wurde, so machte sich überhaupt kein Unterschied bemerkbar. Die Thonzelle ist, da der Versuch mit Bleinitrat und Zinksulfat, beide Lösungen vom specifischen Gewicht 1,125 angestellt wurde, als Träger der in der Kathode entstehenden Niederschlagsschicht benutzt worden. Anfänglich schien sich die Polarisation nicht entwickeln zu wollen, trotzdem die Stromstärke ungefähr 150 Millampère betrug. Erst nach 15 Minuten trat die Polarisation ein und stieg bis zu 1,773 Volt in der 40. Minute, wobei die Stromstärke ungefähr auf das Doppelte des anfänglichen Werthes gestiegen war. Ganz entsprechend den früheren Versuchen wurde beobachtet, dass sich die Polarisation gleichzeitig mit der Entstehung von Gasblasen entwickelte. Auch Metallabscheidung trat ein, und hierbei ist besonders zu bemerken, dass sich der metallische Bleiniederschlag an der äusseren Fläche der Thonzelle in schiefer Richtung von unten nach oben hinzog, und zwar nur an derjenigen Seite, welche der Anodenmembran nahe war: die der Glasröhre nächste Stelle war am dichtesten mit dem Bleiniederschlag bedeckt.

Die Annahme, dass vielleicht durch Verwendung stärkerer Ströme höhere Werthe der Polarisation erhalten werden könnten, bestätigte sich nicht.

Nachdem ich obige Resultate bei derselben Versuchsanordnung erhalten hatte, schien es mir interessant zu untersuchen, ob die Resultate sich bestätigen, wenn die Versuchsanordnung verändert wurde.

Eine Thonzelle stand in einem mit Zinksulfatlösung gefüllten Becherglase. Ein grösserer Zinkcylinder diente als Anode. Die Thonzelle war mit Bleinitratlösung gefüllt und

Bleinitrat (1,125) — Zinkvitriol (1

| t | 0 | 1 | 5 | 10 | 20 | 30 | 40 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| p | — | 0,081 | 0,378 | 0,636 | 0,743 | 0,876 | 0,978 |
| i | 2,7 | 2,5 | 1,5 | 1,1 | 0,65 | 0,5 | 0,4 |

Die Tabelle zeigt, dass die Polarisat regelmässig entwickelt, aber äusserst langsan war noch nicht der Werth erreicht, der l Stromstärke unter Anwendung von Papie etwa 10 Minuten erhalten worden wäre.

Als die äussere grosse Zinkelectrode das Resultat ungefähr das gleiche.

Bemerkenswerth ist an dem angeführt dass die Polarisation nach Unterbrechung einen Werth von 0,301 zeigte. Als nach 30 M wieder geschlossen wurde, nahm die Polaris hohen Werth, nämlich 1,008 an, eine Ers auch früher in den Versuchen mit Glasrö Diese Beobachtung veranlasste dazu, die als Thonzelle zwischen Bleinitrat mit Bleielect sation hin zu untersuchen, ergab aber nur zwischen 0,005 und 0,01 Volt.

Wie bereits nachgewiesen wurde, dass st

Tabelle 10.

Bleiacetat (1,200) — Zinksulfat (1,200).

| *t* | 0 | 1 | 5 | 10 | 20 | 40 | 60 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| *p* | — | 1,760 | 2,138 | 2,140 | 2,144 | 2,148 | 2,158 |
| *i* | 22,5 | 22,2 | 22,2 | 22,2 | 21,9 | 21,9 | 21,3 |

| *t* | 61 | 90 | 91 | 180 | 181 | 300 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| *p* | 1,844 | 1,766 | 1,634 | 1,527 | 1,365 | 0,913 |

Die Glasröhren hatten einen Durchmesser von 2,3 cm, die Gypsschicht war ungefähr 0,2 cm dick und wurde 18 Stunden nach ihrer Anfertigung benutzt. Die Tabelle zeigt, dass die Stromstärke sich ebenso verhält, wie bei den früheren Versuchen mit essigsaurem Blei beobachtet worden war, sie nimmt langsam ab. Die Polarisation beginnt sofort mit dem hohen Werth; die dabei beobachtete Gasentwickelung entspricht ebenfalls dem früher Gesagten. Ungefähr nach 5 Minuten ist die Polarisation bereits ihrem Grenzwerthe nahe; nach einer Stunde hat dieselbe unbedeutend zugenommen. Die Polarisation ist jetzt im Vergleich zu den bei der Benutzung von Papiermembranen beobachteten Werthen grösser. Als nach einer Stunde der erzeugende Strom unterbrochen wurde, behielt die Polarisation nach einer Minute noch einen ziemlich hohen Werth, der auch nach einer weiteren halben Stunde wenig geringer wurde. Als dann die Polarisation absichtlich nicht vollständig compensirt wurde, sondern nur der in der 91. Minute angegebene Werth, sodass also ein schwacher Strom durch das System ging, hielt sich die electromotoriche Kraft der Polarisation sehr gut, da nach weiteren $1^{1}/_{2}$ Stunden nur eine geringe Abnahme eintrat. In der 180. Minute steht der vollständig compensirte wirkliche Werth. Dieser wurde wieder absichtlich verringert durch geringere Compensation, sodass wieder ein schwacher Strom durch das System ging. Nach 5 Stunden war noch ein ziemlich hoher Werth vorhanden, sodass man schliessen kann, dass die electromotorische Gegenkraft der Polarisation sich in der Gypsschicht gut hält.

Entsprechendes wurde bei dem Bleinitrat beobachtet. Aus diesen Versuchen möge ein Beispiel angeführt werden.

Tabelle 11.

Bleinitrat (1,200) — Zinksulfat (1,200).

| 1 | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 |
|---|---|---|---|---|---|
| 2,077 | 2,152 | 2,161 | 2,165 | 2,166 | 2,16 |
| 94,3 | 101,3 | 106,3 | 108,1 | 108,5 | 108,8 |

tärke nimmt, wie in früheren Versuchen,
n beginnt sofort mit einem hohen Werth,
n einer Stunde nur geringe Zunahme er
viel höher liegt, als bei den Versuchen
branen, trotzdem die Stromstärke wesentlic
iden vorstehenden Versuche sind mit Gyps
worden, welche erst einige Zeit nach i
enutzt wurden; die Polarisation tritt so
ss ein. Entsprechende Versuche ergaben,
n sich langsamer entwickelt, wenn die G
der Anfertigung benutzt wird, was aus
sehen werden mag. Die verwendeten G
lben, die Gypsschichten von gleicher Besc

Tabelle 12.

Tabelle 13.

| $t$ | 0 | 1 | 5 | 10 | 15 | 20 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $p$ | 1,633 | 1,653 | 1,637 | 1,613 | 1,560 | 1,538 |

Der anfängliche Werth nahm selbst in 20 Minuten wenig ab. Einen Tag später wurden dieselben Röhren nochmals zwischen Bleielectroden untersucht, ergaben jetzt aber ein unbedeutendes Resultat.

In allen Versuchen mit Gyps als Träger der Niederschlagsmembran zeigte sich die gemeinsame Erscheinung, dass mit dem Beginn der Gasentwickelung auch die Polarisation eintrat, und zwar wurde beobachtet, dass das Gas sich durch die Gypsschicht hindurch gleichsam Bahn brach, um mit dem Eintritt in das Zinksulfat die Polarisation hervorzurufen. Unten an der Gypsschicht, d. h. im Bleinitrat, schied sich metallisches Blei ab, welches nach einer Zeit mit Gypstheilchen zusammen niederfiel; auch entstanden hier zahlreiche Gasblasen, welche schliesslich platzten, worauf das Gas längs der äusseren Wand emporstieg. Durch diese Vorgänge änderte sich nichts in dem Verlaufe der Polarisation.

Geringe Verschiedenheiten in der Anordnung der Röhren ergaben keine abweichenden Resultate. So wurden z. B. die beiden Röhren nicht nebeneinander gestellt, sondern eine kleine Röhre hing in der grösseren. Dass die Polarisation sich an der Kathode entwickelte, war bei der letzten Versuchsanordnung noch daraus zu ersehen, dass, wenn die innere Glasröhre nicht durch Gyps, sondern durch Pergamentpapier verschlossen wurde, der Verlauf der Polarisation unter sonst gleichen Umständen derselbe blieb.

Je höher die Gypsschicht war, um so später trat die Polarisation ein, da nach dem vorher Gesagten längere Zeit vergehen muss, ehe die Gasentwickelung ihren Weg durch die Gypsschicht gefunden hat.

Tabelle 14.

Bleinitrat (1,200) — Zinksulfat (1,200).

| $t$ | 0 | 1 | 20 | 40 | 60 | 90 | 100 | 110 | 120 | 130 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $p$ | — | 0,068 | 0,082 | 0,105 | 0,128 | 0,254 | 0,454 | 0,693 | 1,077 | 1,489 |
| $i$ | 27,7 | 29,2 | 29,2 | 29,2 | 29,2 | 29,2 | 29,2 | 29,2 | 29,2 | 29,2 |

| $t$ | 140 | 150 | 160 | 170 | 180 |
|---|---|---|---|---|---|
| $p$ | 1,915 | 2,194 | 2,340 | 2,409 | 2,148 |
| $i$ | 30,8 | 32,7 | 34,4 | 37,6 | 41,0 |

Ungefähr $1^1/_2$ Stunden lang schien die Polarisation sich nicht enwickeln zu können wegen zu geringer Stromstärke. Die früheren Beobachtungen veranlassten ein längeres Warten, da die 2,3 cm weite Röhre durch eine Gypsschicht in einer Höhe von etwa 3 cm verschlossen war. Als schliesslich das Gas in das Zinksulfat eintrat, begann auch sofort die Polarisation. Obige Reihe gibt nach $3^1/_2$ Stunden den höchsten Werth der Polarisation an, welcher in Versuchen mit Bleinitrat überhaupt erreicht werden konnte. Versuche, bei welchen 4 bis 6 Stunden beobachtet wurden, ergaben als Endwerthe keine höheren Werthe, selbst bei grösserer Stromstärke. Die grössere Stromstärke beschleunigte nur, wie zu erwarten war, die Entwickelung der Prolarisation. So wurden Versuche mit Gypsschichten von 5 bis 6 cm Höhe angestellt, wofür ein Beispiel angeführt werden möge:

Tabelle 15.

Bleinitrat (1,200) – Zinksulfat (1,200).

| $t$ | 0 | 1 | 5 | 10 | 15 | 20 | 30 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $p$ | — | 0,096 | 0,432 | 2,107 | 2,185 | 2,200 | 2,215 |
| $i$ | 0,32 | 0,36 | 0,44 | 0,53 | 0,60 | 0,70 | 0,88 |

Die Stromstärke ist nicht wie bisher, durch 8 Grove erzeugt, sondern durch 36 Accumulatoren und $i$ wird nicht in Milliampère, sondern in Ampère angegeben und gemessen durch ein direct in den Stromkreis eingeschaltetes Ampèremeter. Deshalb mag zunächst erwähnt werden, dass die Polarisation keine höheren Werthe annahm, trotzdem die Stromstärke bedeutend grösser war. Dieser grossen Stromstärke ist es zuzuschreiben, dass die Polarisation bereits nach 5 Minuten eintrat. Dieselben Versuche mit geringerer Stromstärke blieben erfolglos.

8. Aus den mitgetheilten Versuchen geht hervor, dass ein electrischer Strom beim Durchgang durch dünne Niederschlagsschichten eine electromotorische Gegenkraft erzeugt und bisweilen eine Abnahme, bisweilen eine Zunahme der Strom-

stärke erfährt. Bei der Abnahme der Stromstärke kann die electromotorische Gegenkraft der Polarisation nur von geringem Einfluss sein, da dieselbe selbst im günstigsten Falle nur 2 Volt beträgt, also immerhin unbedeutend gegen die electromotorische Kraft des erzeugenden Stromes ist. Die Abnahme der Stromstärke kann deshalb ihren Grund nur in dem Widerstande der Niederschlagsschicht haben.

Es entsteht deshalb die Frage, ob diese Niederschlagsschicht ein Isolator oder ein Leiter erster oder zweiter Klasse ist. Zunächst kann behauptet werden, dass, wenn eine Zunahme der Stromstärke eintritt, nur ein Leiter erster Klasse die Ursache sein kann. Dies ist z. B. der Fall bei den Versuchen mit den Bleisalzen. Das sich ausscheidende Bleisulfat würde den Strom schwächen, wenn dieses nicht den Weg über die metallischen Ausscheidungen nehmen würde, welche sich in den Poren der Papiermembran befinden und, wie festgestellt und in Obigem mitgetheilt worden, eine vollständige Berühruug beider Flüssigkeiten herstellen. Die Niederschlagsschichten selbst müssen einen bedeutenden Widerstand haben, denn der Strom geht von der einen zur anderen Electrode durch schlecht leitende Flüssigkeiten und hat einen Weg zu durchlaufen, von welchem die Dicke der Niederschlagsschicht vielleicht $^1/_{1000}$ oder noch weniger beträgt. Wenn also die Stromstärke durch diese dünne Schicht auf den zweiten oder dritten Theil herabgedrückt werden kann, so muss der specifische Widerstand derselben jedenfalls sehr gross sein.

---

Am Schlusse meiner Arbeit kann ich nicht umhin, dem Hrn. Prof. Dr. Oberbeck für die bei der Anfertigung derselben in der liebenswürdigsten Weise ertheilten Rathschläge meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

---

## Zur Lehre von der aperiodischen
## ıg mit Anwendung auf Galvanometrie
## innere Reibung von Flüssigkeiten;

von Eduard Riecke.

---

periodisch gedämpfte Bewegung ist zuerst von
Reymond genauer untersucht und für die Zwecke
ometrie praktisch verwerthet worden. Eine quan-
ifung der für sie geltenden Gesetze habe ich im
3 ausgeführt.[1]) Die dabei entwickelten Methoden
chtung und Rechnung haben sich mir seitdem
ls nützlich erwiesen und ich erlaube mir daher, sie
len mitzutheilen und durch einige Anwendungen zu

rste Abschnitt des vorliegenden Aufsatzes enthält
eine Theorie, die Rechnungsvorschriften und zwei
chnung zu verwendende Tabellen. Der zweite gibt
ng der gefundenen Formeln in dem Falle eines
gedämpften Galvanometers; der dritte enthält eine

wo dann

(4) $$\alpha = -q - \sqrt{q^2 - p^2}\,, \quad \alpha_2 = -q + \sqrt{q^2 - p^2}.$$

Ist $q^2 > p^2$, so sind die beiden Wurzeln reell und man hat den Fall der aperiodisch gedämpften Bewegung. Die Integration der Differentialgleichung gibt:

$$\varphi = a_1\, e^{\alpha_1 t} - a_2\, e^{\alpha_2 t}$$

Wählt man den Anfangspunkt der Zeit so, dass für $t = 0$ die Winkelgeschwindigkeit $d\varphi/dt = 0$, der Winkel $\varphi = \varphi_0$ ist, so ergiebt sich

(5) $$\varphi = \varphi_0 \frac{\alpha_1 e^{\alpha_2 t} - \alpha_2 e^{\alpha_1 t}}{\alpha_1 - \alpha_2}$$

Setzt man:

(6) $$\frac{\varphi}{\varphi_0} = z\,, \quad \alpha_1 t = r\cos\vartheta\,, \quad \alpha_2 t = r\sin\vartheta,$$

so kommt die Gleichung auf die Form

(7) $$z = \frac{\cos\vartheta\, e^{r\sin\vartheta} - \sin\vartheta\, e^{r\cos\vartheta}}{\cos\vartheta - \sin\vartheta}$$

und es bestehen die Beziehungen:

(8) $$\frac{\alpha_2}{\alpha_1} = \operatorname{tg}\vartheta\,, \quad \sqrt{\alpha_1^2 + \alpha_2^2} = \frac{r}{t}$$

Die *Berechnung der Constanten $\alpha_1$ und $\alpha_2$ aus einer gegebenen Reihe von Beobachtungen* ist am einfachsten dann, wenn der Anfangswerth $\varphi_0$ der Ablenkung mit gegeben ist. In diesem Falle kann die Rechnung in folgender Weise geführt werden.

Wir müssen vorausetzen, dass für eine Reihe von Werthen des Winkels $\vartheta$ die Grösse $z$ als Function des Parameters $r$ berechnet vorliege. Andererseits können wir aus den beobachteten Werthen von $\varphi$ und $\varphi_0$ die Grösse $z$ als Function von $t$ für die ganze Reihe der Beobachtungszeiten bestimmen. Die so sich ergebenden Werthpaare von $z$ und $t$ mögen bezeichnet werden durch

$$(0,\ 1);\quad (t',\ z');\quad (t'',\ z'');\quad (t''',\ z''') \cdots$$

Wir legen nun dem Winkel $\vartheta$ in Gleichung (6) einen Werth bei, den wir vorerst willkürlich wählen. Dann können wir eine zweite Reihe zusammengehöriger Werthe und zwar von $z$ und $r$ finden, indem wir diejenigen Werthe von $r$ suchen,

welche den zuvor bestimmten Werthen von $z$ entsprechen. Diese zweite Werthreihe werde dargestellt durch

$$(0, 1); \ (r', z'); \ (r'', z''); \ (r'''; z''') \cdots$$

Ist der Winkel $\vartheta$ so gewählt, dass $\operatorname{tg} \vartheta = \alpha_2/\alpha_1$, so finden die Beziehungen statt:

$$\frac{r'}{t'} = \frac{r''}{t''} = \frac{r'''}{t'''} = \cdots = \sqrt{\alpha_1^2 + \alpha_2^2}.$$

Umgekehrt also, wenn sich zeigt, dass für den angenommenen Werth von $\vartheta$ die Quotienten

$$\frac{r'}{t'}, \ \frac{r''}{t''}, \ \frac{r'''}{t'''} \cdots$$

konstant sind, so gelten die Beziehungen

$$\frac{\alpha_2}{\alpha_1} = \operatorname{tg} \vartheta$$

$$\sqrt{\alpha_1^2 + \alpha_2^2} = \frac{r'}{t'} = \frac{r''}{t''} = \frac{r'''}{t'''} = \cdots$$

und die Constanten $\alpha_1$ und $\alpha_2$ sind damit gefunden.

Um für die Rechnung gewisse Anhaltspunkte zu geben, sind in den folgenden Tabellen für einige Werthe des Winkels $\vartheta$ die Werthe von $z$ mitgetheilt. So lange $t$ positiv ist, kommen entsprechend Gleichung (6) nur negative Werthe von $r$ in Betracht. Für negative Werthe der Zeit dagegen werden die zugehörigen $r$ positiv sein.

Mit Bezug auf die Berechnung der Function $z$ möge noch bemerkt werden, dass der Fall $\vartheta = 45^0$ eine besondere Behandlung erfordert; in diesem ist: $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha$ und $p = q = -\alpha$. Die Differentialgleichung der gedämpften Schwingung wird:

$$\frac{d^2 \varphi}{d t^2} + 2q \frac{d \varphi}{d t} + q^2 = 0$$

und ihr Integral

$$\varphi = \varphi_0 e^{\alpha t} (1 - \alpha t);$$

mit

$$\frac{\varphi}{\varphi_0} = z \text{ und } \alpha t = \frac{r}{\sqrt{2}}$$

wird

$$z = e^{\frac{r}{\sqrt{2}}} \left(1 - \frac{r}{\sqrt{2}}\right)$$

eine Gleichung, durch welche die Werthe von $z$ bestimmt sind für $\vartheta = 45^0$.

## Tabelle 1.

**Werthe von** $z = \dfrac{\cos\vartheta\, e^{r \sin\vartheta} - \sin\vartheta\, e^{r\cos\vartheta}}{\cos\vartheta - \sin\vartheta}$ **für negative Werthe des Argumentes** $r$.

| Werthe von $-r$ | Werthe von $\vartheta$ | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 45° | 30° | 15° | 10° | 7,5° | 5° | 3° | 2° | 1° |
| 0 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 0,5 | 0,951 | 0,956 | 0,976 | 0,985 | 0,987 | 0,991 | 0,995 | 0,997 | 0,999 |
| 1 | 0,843 | 0,861 | 0,916 | 0,943 | 0,955 | 0,970 | 0,982 | 0,987 | 0,994 |
| 2 | 0,589 | 0,628 | 0,761 | 0,828 | 0,866 | 0,908 | 0,947 | 0,961 | 0,981 |
| 3 | 0,374 | 0,426 | 0,609 | 0,710 | 0,770 | 0,839 | 0,902 | 0,932 | 0,965 |
| 4 | 0,227 | 0,282 | 0,479 | 0,603 | 0,681 | 0,772 | 0,859 | 0,900 | 0,948 |
| 5 | 0,133 | 0,176 | 0,372 | 0,509 | 0,589 | 0,709 | 0,812 | 0,872 | 0,932 |
| 6 | 0,078 | 0,110 | 0,288 | 0,430 | 0,527 | 0,646 | 0,771 | 0,841 | 0,916 |
| 7 | 0,042 | 0,068 | 0,222 | 0,360 | 0,462 | 0,594 | 0,733 | 0,812 | 0,901 |
| 8 | 0,024 | 0,041 | 0,174 | 0,303 | 0,406 | 0,546 | 0,695 | 0,784 | 0,885 |
| 9 | 0,013 | 0,026 | 0,133 | 0,255 | 0,355 | 0,501 | 0,658 | 0,757 | 0,870 |
| 10 | 0,007 | 0,015 | 0,102 | 0,214 | 0,313 | 0,458 | 0,625 | 0.732 | 0,855 |
| 11 | — | — | 0,080 | 0,181 | 0,275 | 0,420 | 0,594 | 0,706 | 0,841 |
| 12 | — | — | 0,062 | 0,152 | 0,240 | 0,386 | 0,563 | 0,683 | 0,826 |
| 13 | — | — | 0,047 | 0,127 | 0,211 | 0,353 | 0,535 | 0,658 | 0,812 |
| 14 | — | — | 0,036 | 0,108 | 0,187 | 0,324 | 0,508 | 0,636 | 0,797 |
| 15 | — | — | 0,028 | 0,090 | 0,164 | 0,297 | 0,481 | 0,613 | 0,783 |
| 16 | — | — | — | 0,075 | 0,144 | 0,272 | 0,457 | 0,593 | 0,770 |
| 17 | — | — | — | 0,064 | 0,124 | 0,249 | 0,434 | 0,572 | 0,756 |
| 18 | — | — | — | 0,053 | 0,110 | 0,229 | 0,412 | 0,553 | 0,744 |
| 19 | — | — | — | 0,045 | 0,097 | 0,210 | 0,390 | 0,535 | 0,731 |
| 20 | — | — | — | 0,038 | 0,084 | 0,192 | 0,370 | 0,516 | 0,718 |
| 25 | — | — | — | — | — | 0,124 | 0,285 | 0,432 | 0,658 |
| 30 | — | — | — | — | — | 0,080 | 0,219 | 0,364 | 0,600 |

## Tabelle 2.

**Werthe von** $z = \dfrac{\cos\vartheta\, e^{r \sin\vartheta} - \sin\vartheta\, e^{r\cos\vartheta}}{\cos\vartheta - \sin\vartheta}$ **für positive Werthe des Argumentes** $r$.

| Werthe von $r$ | Werthe von $\vartheta$ | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 45° | 30° | 15° | 10° | 7,5° | 5° | 3° | 2° | 1° |
| 0 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 0,5 | 0,921 | 0,932 | 0,961 | 0,974 | 0,980 | 0,987 | 0,992 | 0,995 | 0,998 |
| 1 | 0,594 | 0,654 | 0,808 | 0,871 | 0,904 | 0,935 | 0,962 | 0,974 | 0,987 |
| 1,5 | — | — | 0,455 | 0,637 | 0,730 | 0,822 | 0,894 | 0,930 | 0,965 |
| 2 | — | — | — | 0,184 | 0,394 | 0,602 | 0,765 | 0,844 | 0,924 |
| 2,5 | — | — | — | — | — | 0,206 | 0,532 | 0,691 | 0,847 |
| 3 | — | — | — | — | — | — | 0,129 | 0,425 | 0,716 |
| 3,5 | — | — | — | — | — | — | — | — | 0,494 |
| 4 | — | — | — | — | — | — | — | — | 0,121 |

$$0,\quad t_1,\quad 2t_1,\quad 3t_1$$

durch die Beobachtungen gegeben d

$$1,\quad z_1,\quad z_2,\quad z_3$$

Da allgemein

$$r = \frac{\alpha_2}{\sin\vartheta}\, t,$$

so müssen auch die $r$ eine Reihe vo

$$0,\quad r_1,\quad 2r_1,\quad 3r_1$$

bilden und wir erhalten dann durch
chungen:

$$\log z_1 = r_1 \sin\vartheta \log e -$$

$$\log z_2 = 2r_1 \sin\vartheta \log e -$$

$$\cdot\quad\cdot\quad\cdot\quad\cdot\quad\cdot\quad\cdot\quad\cdot\quad\cdot$$

$$\log z_n = n\, r_1 \sin\vartheta \log e -$$

In dieser können die Grössen $r_1$ si
als zwei neue Unbekannte betrachtet w
nach kleinsten Quadraten, so ergeben s
die Gleichungen

$$(10)\quad \frac{n(n+1)}{1.2}\, r_1 \sin\vartheta \log e - n\log(1 - t$$

$$(11)\left\{\begin{array}{l} \frac{n(n+1)(2n+1)}{1.2.3}\, r_1 \sin\vartheta \log e - \\ \qquad = \end{array}\right.$$

voraus, dass man den Anfangswerth $\varphi_0$ der Ablenkungen kennt. Wenn dies nicht der Fall ist, so kann man von einigen weiteren Sätzen über aperiodische Dämpfung Anwendung machen, mit Bezug auf welche auf die angeführte Abhandlung verwiesen werden mag.

### 2. Anwendung auf Galvanometrie.

Bei einem Galvanometer mit astatischem Nadelpaar erleide dieses entweder durch einen galvanischen Strom von constanter Stärke eine Ablenkung oder es kehre nach unterbrochenem Strome wieder in seine Ruhelage zurück. In beiden Fällen kann die Differentialgleichung für die Bewegung in die Form gebracht werden:

$$K\frac{d^2\varphi}{dt^2} + \left\{\frac{C^2}{W} + P^2\right\}\frac{d\varphi}{dt} + \{D + (m_i - m_a)T\}\varphi = 0.$$

Hier bezeichnet $\varphi$ den Winkel, welchen die augenblickliche Lage der Nadeln mit ihrer schliesslichen Ruhelage bildet. $K$ das Trägheitsmoment, $C$ die Empfindlichkeit des Galvanometers, $W$ seinen Widerstand, $P^2$ die Constante der durch innere Reibung erzeugten Dämpfung, $D$ die Directionskraft der Torsion, $(m_i - m_a)T$ die des Erdmagnetismus. Setzt man:

(13) $$2qK = \frac{C^2}{W} + P^2, \quad p^2 K = D + (m_i - m_a)T,$$

so erhält man die Gleichung in der früheren Form:

$$\frac{d^2\varphi}{dt^2} + 2q\frac{d\varphi}{dt} + p^2\varphi = 0$$

Bei geöffnetem Multiplicator wird die Bewegung in der Regel eine periodisch gedämpfte sein. Setzen wir $P^2 = 2q_0 K$, so wird die entsprechende Differentialgleichung

$$\frac{d^2\varphi}{dt^2} + 2q_0\frac{d\varphi}{dt} + p^2\varphi = 0.$$

Ist $\lambda$ das logarithmische Decrement, $\tau$ die Dauer der Schwingung, so ist:

(14) $$q_0 = \frac{\lambda}{\tau}$$

und

(15) $$C^2 = 2WK(q - q_0).$$

Die Empfindlichkeit $C$ kann somit bestimmt werden aus dem Trägheitsmoment des astatischen Paares, dem absoluten

[redacted] des Multiplicators und der Dämpfung bei ge-
[redacted] und offenem Multiplicator.
[redacted]net $\tau_0$ die Schwingungsdauer des von der Dämpfung
[redacted]delpaares, so ist

$$\tau_0 = \frac{\pi}{p}.$$

[redacted]ung der Schwingungsdauer liefert daher eine Controlle
[redacted] den Dämpfungsbeobachtungen abgeleiteten Werth

[redacted]lgenden Beobachtungen beziehen sich auf ein
[redacted]er, dessen Multiplicator durch Aufwinden eines
[redacted] Seide besponnenen Drahtes auf einen Holzrahmen
[redacted]her Form hergestellt war. Die Anzahl der Win-
[redacted]rug 24826, ihr Widerstand 6914 Quecksilberein-
[redacted]ner Temperatur von 23°. Das Trägheitsmoment des
[redacted] zusammt dem der Suspension war 458,9 (cm g sec).
[redacted]mpfungsbeobachtungen wurden in der Weise aus-
[redacted]ss der Strom abwechselnd geschlossen und unter-
[redacted]rde; um die Bewegung des Nadelpaares nach der
[redacted]Gleichgewichtslage hin zu bestimmen, wurde von
[redacted]Secunden seine Einstellung beobachtet. Wir be-
[redacted]t $n$ den zu einer beliebigen Zeit vorhandenen Ab-

Bei der ersten Reihe ergab sich als bester Werth des Hülfswinkels

$$\vartheta = 7^0\,26'.$$

Damit leitete sich $\vartheta$ aus der folgenden Tabelle ab.

| $t$ | $z$ beob. | $-r$ | $-\alpha_1$ | $-\alpha_2$ | $z$ ber. |
|---|---|---|---|---|---|
| 15 | 0,835 | 2,340 | 0,1547 | 0,0202 | 0,838 |
| 30 | 0,623 | 4,725 | 0,1562 | 0,0204 | 0,625 |
| 45 | 0,462 | 7,052 | 0,1554 | 0,0203 | 0,462 |
| 60 | 0,343 | 9,343 | 0,1544 | 0,0202 | 0,341 |
| 75 | 0,250 | 11,794 | 0,1559 | 0,0203 | 0,252 |
| 90 | 0,183 | 14,208 | 0,1565 | 0,0204 | 0,185 |
| 105 | 0,137 | 16,444 | 0,1553 | 0,0203 | 0,137 |
| 120 | 0,105 | 18,500 | 0,1529 | 0,0199 | 0,105 |

Im Mittel ergiebt sich:

$$\alpha_1 = -0{,}1552, \qquad \alpha_2 = -0{,}0202$$
$$q = 0{,}0877, \qquad p^2 = 0{,}00313.$$

Hieraus folgt weiter $p = 0{,}0560$, während aus der gleichzeitig gemessenen Schwingungsdauer von 55,38 sec. $p = 0{,}0567$ gefunden wird.

Für die zweite Reihe ergab sich

$$\vartheta = 5^0\,42'$$

und damit die folgende Zusammenstellung:

| $t$ | $z$ beob. | $-r$ | $-\alpha_1$ | $-\alpha_2$ | $z$ ber. |
|---|---|---|---|---|---|
| 15 | 0,853 | 2,559 | 0,1698 | 0,0169 | 0,854 |
| 30 | 0,671 | 5,064 | 0,1680 | 0,0168 | 0,668 |
| 45 | 0,516 | 7,714 | 0,1706 | 0,0170 | 0,520 |
| 60 | 0,405 | 10,159 | 0,1685 | 0,0168 | 0,403 |
| 75 | 0,315 | 12,690 | 0,1683 | 0,0168 | 0,313 |
| 90 | 0,246 | 15,177 | 0,1678 | 0,0167 | 0,243 |
| 105 | 0,188 | 17,886 | 0,1694 | 0,0169 | 0,188 |
| 120 | 0,150 | 20,159 | 0,1672 | 0,0168 | 0,146 |
| 135 | 0,114 | 22,919 | 0,1689 | 0,0169 | 0,114 |
| 150 | 0,085 | 25,882 | 0,1717 | 0,0171 | 0,085 |

Im Mittel wird:

$$\alpha_1 = -0{,}1690, \qquad \alpha_2 = -0{,}0169$$

und somit

$$q = 0{,}0929 \quad \text{und} \quad p^2 = 0{,}00285.$$

Für die dritte Reihe war zu setzen $\vartheta = 6^0\,30'$ und es ergaben sich damit die Werthe der folgenden Tabelle:

| z beob. | $-r$ | $-\alpha_1$ | $-\alpha_2$ | z ber. |
|---|---|---|---|---|
| 0,846 | 2,42 | 0,1603 | 0,0183 | 0,846 |
| 0,654 | 4,80 | 0,1590 | 0,0181 | 0,652 |
| 0,493 | 7,33 | 0,1618 | 0,0184 | 0,495 |
| 0,378 | 9,68 | 0,1603 | 0,0183 | 0,377 |
| 0,285 | 12,19 | 0,1615 | 0,0184 | 0,287 |
| 0,218 | 14,56 | 0,1607 | 0,0183 | 0,218 |
| 0,167 | 16,90 | 0,1599 | 0,0182 | 0,165 |
| 0,128 | 19,21 | 0,1591 | 0,0181 | 0,126 |

$$\alpha_1 = -0,1603, \quad \alpha_2 = -0,0183$$

$$q = 0,0893 \quad \text{und} \quad p^2 = 0,00293.$$

us den drei Beobachtungsreihen ergiebt sich

$$q = 0,08997 .$$

em Multiplicator war die Schwingungsdauer gleich
las logarithmische Decrement gleich 0,06297, somit

$$q_0 = 0,00113 .$$

ung (15) ist:

$$C^2 = 2\, W K (q - q_0).$$

$$W = 64097 \times 10^8 (\text{cm}^1 \ \text{sec}^{-1}).$$
$$K = 458,9 (\text{cm}^2 . \text{g}^1)$$

| Zeit, Sec. | Werthe von $x = n/n_0$ | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | *g* | 0 | *g* | 0 | *g* | 0 |
| 0 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 5 | 0,940 | 0,936 | 0,940 | 0,943 | 0.946 | 0,937 |
| 10 | 0,812 | 0,809 | 0,814 | 0,818 | 0,816 | 0,814 |
| 15 | 0,679 | 0,682 | 0,679 | 0,684 | 0,680 | 0,679 |
| 20 | 0,554 | 0,552 | 0,550 | 0,555 | 0,552 | 0,551 |
| 25 | 0,452 | 0,444 | 0,446 | 0,444 | 0,444 | 0,448 |
| 30 | 0,360 | 0,354 | 0,353 | 0,357 | 0,353 | 0,353 |
| 35 | 0,287 | 0,282 | 0,278 | 0,283 | 0,282 | 0,280 |
| 40 | 0,229 | 0,228 | 0,224 | 0,227 | 0,224 | 0,224 |
| 45 | 0,181 | 0,180 | 0,174 | 0,183 | 0,182 | 0,176 |
| 50 | 0,143 | 0,139 | 0,135 | 0,138 | 0,139 | 0,142 |
| 55 | 0,113 | 0,114 | 0,109 | 0,114 | 0,110 | 0,110 |
| 60 | 0,090 | 0,089 | 0,086 | 0,090 | 0,086 | 0,087 |
| 65 | 0,072 | 0,069 | 0,066 | 0,069 | 0,069 | 0,070 |
| 70 | 0,056 | 0,058 | 0,052 | 0,054 | 0,054 | 0,054 |
| 75 | 0,044 | 0,044 | 0,039 | 0,044 | 0,042 | 0,042 |
| 80 | 0,033 | 0,035 | 0,031 | 0,032 | 0,032 | 0,034 |

Die Uebereinstimmung dieser Beobachtungsreihen lässt in der That kaum etwas zu wünschen übrig. Mit Hülfe einer Rechnung, welche der in dem vorhergehenden Beispiele ausgeführten vollkommen analog ist, findet Hr. Pauli für die Empfindlichkeit des Galvanometers aus seiner Dämpfung den Werth

$$C = 2297 \times 10^4 \,(\mathrm{cm}^{3/2}\,\mathrm{g}^{1/2}\,\mathrm{sec}^{-1}),$$

welcher mit dem früheren bis auf $1/_{200}$ übereinstimmt. Die Vergleichung mit der Tangentenbussole ergab den etwas kleineren

$$C = 2277 \times 10^4.$$

Immerhin ist auch die Uebereinstimmung der auf den beiden verschiedenen Wegen ermittelten Werthe von $C$ eine bessere, wie früher.

Die Berechnung der Function

$$z = \frac{\cos\vartheta\, e^{r\sin\vartheta} - \sin\vartheta\, e^{r\cos\vartheta}}{\cos\vartheta - \sin\vartheta}$$

hat Hr. Pauli mit Hülfe der Substitution $r\sin\vartheta = x$, $r\cos\vartheta = y$ ausgeführt, aus welcher sich ergiebt:

$$z = \frac{\dfrac{e^x}{x} - \dfrac{e^y}{y}}{\dfrac{1}{x} - \dfrac{1}{y}}.$$

elche bei der Rechnung dienlich sein können, hat
Dissertation[1]) mitgetheilt.

**dung auf die Bestimmung der inneren Reibung des ycerins nach der Maxwell'schen Methode.**

ndere Anwendung der aperiodischen Dämpfung, weitere Untersuchungen über die innere Reibung Flüssigkeiten vielleicht nicht ohne Interesse ist, ne Veranlassung hin Hr. Schilling gemacht.
n O. E. Meyer und Maxwell ausgearbeitete ie innere Reibung eines Gases aus der Dämpfung nselben schwingenden Kreisscheibe zu bestimmen, Flüssigkeiten zuerst von Th. S. Schmidt[2]) anährend aber bei ihm die Dämpfung der schwingene eine periodische war, sind die Verhältnisse im o gewählt, dass aperiodische Dämpfung eintrat.
nothwendig, zunächst die Theorie der Versuche ln, wobei wir dem von Schmidt vorgezeichneten . Wir bezeichnen mit $x$ den Abstand eines Flüssigens von der oberen oder unteren Seite der schwingenmit $\alpha$ die Ablenkung der Scheibe von der Ruhelage;

für die Bewegung der Scheibe

$$M \frac{d^2 \varphi}{d t^2} = - \tau \varphi + \pi R^4 \eta \left( \frac{\partial \psi}{\partial x} \right)_{x = 0} \tag{17}$$

Für $x = 0$ muss $\psi(x) = d\varphi / dt$ sein, für $x = c_1 : \psi(x) = 0$, ausserdem sei für $t = 0$:

$$\frac{d \varphi}{d t} = 0 \quad \text{und} \quad \varphi = \Phi_0 .$$

Wir setzen;

$$\begin{cases} x = y \sqrt{\frac{\eta}{D}}, & c_1 = c \sqrt{\frac{\eta}{D}}, \\ \frac{\tau}{M} = \alpha^4, & \frac{\pi R^4 \sqrt{\eta D}}{2 M} = \beta. \end{cases} \tag{18}$$

Die Gleichungen (14) und (18) gehen dann über in:

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} . \tag{19}$$

$$\frac{d^2 \varphi}{d t^2} = - \alpha^4 \varphi + 2 \beta \left( \frac{\partial \psi}{\partial y} \right)_0 \tag{20}$$

mit der Bedingung:

$$\text{für} \quad y = c : \psi = 0. \tag{21}$$

Ist $T$ die Schwingungsdauer der Scheibe in Luft so ist noch:

$$\alpha^4 = \frac{\eta^2}{T^2} .$$

Ein particulares Integral von (19) ist:

$$\psi = e^{-m^2 t} (A \sin m y + B \cos m y). \tag{22}$$

Die Bedingung (21) gibt:

$$A / B = - \operatorname{cotg} m c$$

und Gleichung (20) zur Bestimmung von $m$

$$\operatorname{cotg} m c = \frac{m^4 + \alpha^4}{2 \beta m^3} . \tag{23}$$

Im Falle der periodischen Bewegung hat diese Gleichung vier imaginäre Wurzeln von der Form $\pm (a \pm b i)$; im Fall einer aperiodischen müssen diese Wurzeln reell sein, d. h. die Constante $b$ muss ersetzt werden durch $i b$, sodass die Wurzeln auf die Form $\pm (a \pm b)$ kommen. Hiernach ist es leicht, aus den von Schmidt gegebenen Integralen der periodischen Bewegung die für aperiodische geltenden abzuleiten. Man erhält:

$$\Phi_0 \frac{e^{-(a+b)^2} \frac{\sin(a+b)(c-y)}{\sin(a+b)c} - e^{-(a-b)^2 t} \frac{\sin(a-b)(c-y)}{\sin(a-b)c}}{(a+b)^2-(a-b)^2}$$

$$\varphi = \Phi_0 \frac{(a+b)^2 e^{-(a-b)^2 t} - (a-b)^2 e^{-(a+b)^2 t}}{(a+b)^2-(a-b)^2}.$$

esen Gleichungen stimmt die zweite für die Ab-
schwingenden Scheibe geltende in der That voll-
erein mit der Normalgleichung der gedämpften
Wenn man den Stand der in der reibenden
chwingenden Scheibe ebenso in bestimmten Zeit-
eobachtet, wie dies in dem vorhergehenden Ab-
er Galvanometernadel geschehen ist, so kann man die
$b$ und $a-b$ ebenso bestimmen, wie dort $\alpha_1$ und
$b$ bekannt, so ergiebt sich aus Gleichung (23):

$$g\left\{(a-b)c_1\sqrt{\frac{D}{\eta}}\right\} = \frac{(a-b)^4+\pi^2/T^2}{(a-b)^3 \pi R^4 \sqrt{\eta D}} . M.$$

Verthe von $a-b$ erhält man:

$$\eta = \frac{(a-b)^2 (1+\pi^2/T^2(a-b)^4)}{\pi R^4} M c_1 .$$

*ng der Versuche.* Die schwingende Messingscheibe
Dicke von 1,303 mm, einen Radius von 99,8 mm.

Spiegelglasscheiben, von denen die obere zur Durchführung der Axe eine kleine Durchbohrung hatte. Die festen Scheiben wurden in einem constanten Abstand erhalten dadurch, dass an drei Stellen je zwei Glasstückchen von $^3/_4$ qmm Fläche und 4,516 mm Dicke, aus derselben Spiegelscheibe geschnitten, übereinander auf die untere Scheibe gelegt wurden. Die Scheiben wurden durch starke Messingklammern zusammengepresst, welche unten in einen kurzen Fuss endigten und oben, um seitliche Verschiebungen zu hindern, zu einer breiten Oese gebogen waren. Die ganze Vorrichtung wurde mit der zwischen den Glasscheiben befindlichen Messingscheibe in die Schaale gesetzt. Hierauf wurde die schwingende Scheibe an der Suspension befestigt und der Dreifuss so verschoben, dass die Axe frei schwebte. Um die Metallscheibe genau in die Mitte der festen Scheiben zu bringen, wurden an verschiedenen Stellen auf die untere feste Scheibe Glasstückchen gelegt von derselben Dicke, wie die zuvor benutzten und der Apparat mit Hülfe der Stellschrauben des Dreifusses so lange gehoben oder gesenkt, bis die obere Fläche der Glasstückchen überall mit der Mitte der schwingenden Scheibe abschnitt; der Abstand $c$, der einander zugewandten Scheibenflächen ist dann 3,865 mm. Nach beendigter Justierung wurde unter leichter Neigung des Apparates Glycerin vom specifischen Gewicht 1,230 langsam in die Glasschaale gegossen.

Die Ablenkungen der Messingscheibe wurden durch eine Multiplicatorrolle erzeugt, welche seitlich von dem an der Suspension befestigten Magnet fest angebracht war. Durch einen Rheostat konnte die Stärke des galvanischen Stromes regulirt, durch einen Commutator seine Richtung und damit die Ablenkung der Scheibe gewechselt werden. Hatte die Scheibe bei geschlossenem Strom eine bestimmte Ruhelage angenommen, so wurde diese notirt und zu einer bestimmten Zeit der Strom unterbrochen. Die Scheibe kehrte dann in aperiodischer Bewegung zu ihrer Ruhelage zurück. Die Zeit, nach welcher die Bewegung unmerklich wurde, betrug 8—9 Minuten. Die Beobachtungen wurden während der ersten 5 Minuten von 10 zu 10 Secunden angestellt.

In der Tabelle I. sind in den ersten Vertikalreihen jedes Satzes die unmittelbaren Ablesungen an der Scala, Ruhelage

[redacted] und Temperatur des Glycerins angegeben; die [redacted]ikalreihe enthält die jeweiligen Abweichungen von [redacted]ge in Scalentheilen.

[redacted] Tab. II sind die Mittelwerthe der sechs Sätze zu[redacted]ellt und die Ablenkungen auf Bogenmaass reducirt [redacted] von Spiegel und Scala 4180 mm); die letzte Columne [redacted] Werthe von $z_i = \varphi_i / \Phi_0$.

## Tabelle I.

Ablenkungen nach rechts.

| [redacted] | 1. 8,6° C. 768,6 | | 3. 8,9° C. 768,5 | | 5. 9,0° C. 768,5 | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Ablenkungen in Scalentheilen | | | | | |
| | 400,9 | 367,7 | 400,9 | 367,6 | 400,9 | 367,6 |
| | 450,0 | 318,6 | 451,2 | 317,3 | 451,2 | 317,3 |
| | 492,2 | 276,4 | 494,3 | 274,2 | 495,3 | 273,2 |
| | 529,2 | 239,4 | 531,8 | 236,7 | 533,0 | 235,5 |
| | 561,2 | 207,4 | 563,8 | 204,7 | 565,2 | 203,3 |
| | 588,8 | 179,8 | 590,8 | 177,7 | 593,2 | 175,3 |
| | 612,7 | 155,9 | 615,0 | 153,5 | 617,1 | 151,4 |
| | 633,3 | 135,3 | 635,7 | 132,8 | 637,8 | 130,7 |

[redacted]

Ablenkungen nach links.

| Temp. des Glycerins | 2. 8,8° C. | | 4. 8,95 C. | | 6. 9,05 C. | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Ruhelage | 768,6 | | 768,5 | | 768,4 | |
| Zeit | Ablenkungen in Scalentheilen. | | | | | |
| 0m 0s | 1136,1 | 367,5 | 1136,1 | 367,6 | 1136,1 | 367,7 |
| 10 | 1087,8 | 319,2 | 1087,2 | 318,7 | 1087,1 | 318,7 |
| 20 | 1045,3 | 276,7 | 1044,3 | 275,8 | 1042,5 | 274,1 |
| 30 | 1007,3 | 238,7 | 1006,5 | 238,0 | 1004,9 | 236,5 |
| 40 | 976,0 | 207,4 | 974,3 | 205,8 | 973,0 | 204,6 |
| 50 | 948,0 | 179,4 | 946,1 | 177,6 | 944,0 | 175,6 |
| 1m 0s | 923,2 | 154,6 | 922.1 | 153,6 | 919,9 | 151,5 |
| 10 | 903,1 | 134,5 | 901,2 | 132,7 | 898,8 | 130,4 |
| 20 | 885,0 | 116,4 | 883,3 | 114,8 | 880.8 | 112,4 |
| 30 | 869,5 | 100,9 | 867,5 | 99,0 | 865,3 | 96,9 |
| 40 | 856,1 | 87,5 | 854,4 | 85,9 | 852,2 | 83,8 |
| 50 | 844,5 | 75,9 | 842,6 | 74,1 | 840,5 | 72,1 |
| 2m 0s | 834,3 | 65,7 | 832.7 | 64,2 | 830,6 | 62,2 |
| 10 | 825,6 | 57,0 | 824,3 | 55,8 | 822,3 | 53,9 |
| 20 | 818,2 | 49,6 | 816,7 | 48,2 | 814,9 | 46,5 |
| 30 | 811,6 | 43,0 | 810,3 | 41,8 | 808,5 | 40,1 |
| 40 | 806,0 | 37,4 | 804,6 | 36,1 | 803.0 | 34,6 |
| 50 | 801,0 | 32,4 | 799,9 | 31,4 | 798,2 | 29,8 |
| 3m 0s | 796,7 | 28,1 | 796,4 | 27,9 | 794,3 | 25,9 |
| 10 | 793,1 | 24,5 | 792,0 | 23,5 | 790,8 | 22,4 |
| 20 | 790,0 | 21,4 | 789,0 | 20,5 | 787,9 | 19,5 |
| 30 | 787,1 | 18,5 | 786,1 | 17,6 | 785,1 | 16,7 |
| 40 | 784,8 | 16,2 | 784,0 | 15,5 | 783,0 | 14,6 |
| 50 | 782,7 | 14,1 | 782.0 | 13,5 | 781,0 | 12,6 |
| 4m 0s | 780,9 | 12 3 | 780,2 | 11,7 | 779,3 | 10,9 |
| 10 | 779,2 | 10,4 | 778,7 | 10,2 | 778,0 | 9,6 |
| 20 | 778,0 | 9,4 | 777,3 | 8,8 | 776,8 | 8,4 |
| 30 | 776,9 | 8,3 | 776,2 | 7,7 | 775,6 | 7,2 |
| 40 | 775,8 | 7,2 | 775,2 | 6,7 | 774,7 | 6,3 |
| 50 | 774,9 | 6,3 | 774,4 | 5,9 | 773,9 | 5,5 |
| 5m 0s | 774,1 | 5,5 | 773,8 | 5,3 | 773,2 | 4,8 |

Vergleicht man die Werthe von $z$ mit der auf p. 169 mitgetheilten Tab. 1, so findet man, dass der Winkel $\vartheta$ jedenfalls kleiner als $1^0$ ist, so dass das für kleine Winkel geltende Rechnungsverfahren angewandt werden kann. Man findet mit Hülfe der Formeln 10 und 11:

$$r_1 \sin \vartheta \log e = -0{,}06303$$

$$\log(1 - \tan \vartheta) = 9{,}99996$$

$$\vartheta = 20{,}63''$$

Die hiermit berechneten Werthe von $z$ sind in Tab. III mit den beobachteten zusammengestellt.

## Tabelle II.

Mittlere Temperatur des Glycerins 8,89° C.

| Mittl. Ablenk. in Scalentheilen | Corrigirte Werthe | $\log \frac{\varphi_i}{\varphi_0} = \log x_i$ | Beob. Werthe $\frac{\varphi_i}{\varphi} = x_i$ |
|---|---|---|---|
| 367,61 | 366,78 | 0,00000 | 1,0000 |
| 318,30 | 317,68 | 0,93758 — 1 | 0,8661 |
| 275,07 | 274,67 | 0,87440 — 1 | 0,7488 |
| 237,47 | 237,21 | 0,81072 — 1 | 0,6467 |
| 205,53 | 205,36 | 0,74811 — 1 | 0,5599 |
| 177,57 | 177,46 | 0,68469 — 1 | 0,4838 |
| 153,42 | 153,35 | 0,62127 — 1 | 0,4180 |
| 132,73 | 132,68 | 0,55845 — 1 | 0,3617 |
| 114,78 | 114,75 | 0,49534 — 1 | 0,3128 |
| 99,25 | 99,23 | 0,43223 — 1 | 0,2705 |
| 86,00 | 85,99 | 0,37004 — 1 | 0,2344 |
| 74,37 | 74,36 | 0,30693 — 1 | 0,2027 |
| 64,40 | 64,39 | 0,24441 — 1 | 0,1755 |
| 55,85 | 55,85 | 0,18261 — 1 | 0,1522 |
| 48,37 | 48,37 | 0,12017 — 1 | 0,1318 |
| 41,85 | 41,85 | 0,05729 — 1 | 0,1141 |
| 36,22 | 36,22 | 0,99454 — 2 | 0,0987 |
| 31,43 | 31,43 | 0,93293 — 2 | 0,0856 |
| 27,43 | 27,43 | 0,87382 — 2 | 0,0747 |
| 23,67 | 23,67 | 0,80979 — 2 | 0,0645 |
| 20,61 | 20,61 | 0,74967 — 2 | 0,0561 |
| 17,83 | 17,83 | 0,68674 — 2 | 0,0486 |
| 15,55 | 15,55 | 0,62732 — 2 | 0,0424 |

Der Werth von $\vartheta$ besitzt keine genügende Sicherheit, da er aus der Differenz zweier nahe gleicher Grössen abgeleitet ist; wir benutzen ihn daher bei der weiteren Berechnung nicht, sondern halten uns an die Gleichung:

$$a_2 = -(a-b)^2 = \frac{r_1 \sin \vartheta}{t_1}$$

$$(a-b)^2 = 0{,}014513.$$

Wenn wir noch, um den Einfluss des Randes zu berücksichtigen, den Radius $R$ um die halbe Dicke $\delta$ der Scheibe vermehren, so ergiebt sich zur Bestimmung des Reibungscoefficienten

$$\eta = \frac{(a-b)^2 \{1 + \pi^2 / T^2 (a-b)^4\}}{\pi \{R + \delta\}^4} M c_1$$

$T$ ergab sich zu 6,928 sec, $M$ gleich 17,200 $cm^2 g^1$. Durch Einsetzen der gefundenen Werthe findet man für den Coefficienten der inneren Reibung des Glycerins vom specifischen Gewichte 1,230

$$\eta = 2{,}948 \, cm^{-1} g^1 sec^{-1}$$

bei einer Temperatur von 8,89°.

Dagegen findet Brodmann[1]) bei einer Temperatur von 15°

$$\eta = 2{,}339$$

für Glycerin vom selben specifischen Gewichte.

1) Brodmann, Wied. Ann. 45. p. 183. 1892.

## ergleichende Untersuchungen über tromotorische Kraft des Clark'schen rmalelementes[1]); von K. Kahle.

ung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

*nleitung.* Unter den verschiedenen Normalelementen Latimer Clark[2]) angegebene dasjenige, dessen n am genausten bekannt sind. Dasselbe enthält Electrode Quecksilber, als negative Electrode s Zink und als Electrolyten concentrirte Lösung fat und Quecksilberoxydulsulfat. Die wichtigsten er dieses Element rühren von englischen Physikern dem Erfinder haben Lord Rayleigh[3]) und die Wright[4]), Swinburne[5]) und Glazebrook und seine Eigenschaften eingehend untersucht. Diese thalten verschiedene Bestimmungen des absoluten r electromotorischen Kraft und wichtige Angaben bei der Zusammensetzung zu verfahren ist, dass otorische Kraft verschiedener Elemente überein-

Lord Rayleigh hat allerdings bereits eine bessere Form angegeben und deren Vorzüge erkannt, und auch Swinburne hat auf die Mängel der ursprünglichen, vom Erfinder angegebenen Form aufmerksam gemacht, aber die wichtigsten Untersuchungen Lord Rayleigh's und der übrigen Beobachter beziehen sich dennoch auf die alte Form, die auch nach dem vom englischen *Board of Trade* ausgearbeiteten Gesetzentwurf über die electrischen Maasseinheiten in England amtlich als Normalform angenommen ist.

§ 2. *Die Rayleigh'sche* **H**-*Form.* Einwurfsfreie Ergebnisse können nur an Elementen gewonnen werden, bei denen die gesammte wirksame Oberfläche des Electroden für alle Temperaturen, welche das Element annehmen soll, von der concentrirten Lösung des Electrolyten umgeben ist. Diese Forderung erfüllt das Clark'sche Element in der von Lord Rayleigh angegebenen **H**-Form, welche daher den hier angestellten Untersuchungen als Normalform zu Grunde gelegt ist. Das Gefäss dieses Elementes (Fig. 1) besteht bekanntlich aus zwei unten verschlossenen verticalen Glasröhren, welche durch eine engere horizontale Röhre verbunden sind. In den Böden der beiden verticalen Röhren sind Platindrähte eingeschmolzen die als Zuleitungen dienen.

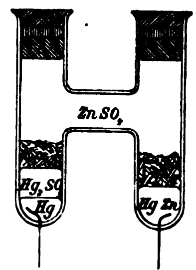


Fig. 1.

Die Zusammensetzung des Elementes wurde in folgender Weise vorgenommen. In den einen der beiden verticalen Schenkel wurde destillirtes Quecksilber, in den anderen ein Amalgam gefüllt, welches aus 90 Theilen Quecksilber und 10 Theilen Zink bestand. Das Amalgam ist bei gewöhnlicher Temperatur fest; es wurde heiss eingefüllt und erstarrte auf dem Boden der Röhre. Sodann wurde das Quecksilber mit einer Paste überdeckt, welche durch Zusammenreiben von Quecksilberoxydulsulfat und Quecksilber mit Zinksulfatkrystallen gewonnen war, die benutzten Krystalle waren mit concentrirter Zinksulfatlösung angefeuchtet, sodass sie einen schwer flüssigen Brei bildeten. Das Amalgam und die Paste wurden vorsichtig eingefüllt, ohne dass eine Benetzung der Rohrwandungen stattfand. Hierauf wurden in beide Röhren einige Zinksulfatkrystalle gebracht, sodass sie die Paste und

n überdeckten, und sodann das Ganze mit con-
nksulfatlösung überschüttet. Zum Verschlusse der
rde die Lösung in beiden Röhren mit einer Schicht
ffins übergossen, nach dessen Erkalten ein dünner
etzt und auf denselben eine harzige Masse in
n Zustande geschüttet, welche von ihrem Ver-
ylit" genannt wird. Dieselbe legt sich nach
n dicht an die Glaswandungen an und verhindert
n der Flüssigkeit. Die Paraffinschicht ist als vor-
schluss für das Element gewählt, weil Paraffin
ulfat nicht angegriffen wird; der Kork soll das
dem heissen Harze trennen, da sonst jenes beim
s letzteren sehmelzen würde.
usammensetzen des Elementes wurden theils Chemi-
ndt, welche im Wesentlichen nach den dieser Ab-
lgenden *„Vorschriften zur Herstellung Clark'scher*
*nte"* sorgfältig gereinigt waren, theils waren den
absichtlich Verunreinigungen zugefügt. An den
menten wurde untersucht, bis zu welchem Grade
motorische Kraft reproducirbar und unveränder-
letzteren wurde der Einfluss etwaiger in ihren
en enthaltener Verunreinigungen auf die electro-

compensirt ist. Dasselbe gehört nicht zu denjenigen, die untereinander verglichen werden sollen. Diese beiden, $E_1$ und $E_2$, sind einander entgegengeschaltet und liegen in einem anderen Stromkreise, dessen eines Ende mit einem auf dem Drahte $M$ verschiebbaren Contacte und dessen anderes Ende mit einem festen Contacte auf demselben Drahte verbunden ist. Durch den Umschalter $U$ kann das Galvanometer $G$ nebst dem seine Empfindlichkeit regulirenden Kurbelrheostaten $K$ leicht in den Stromkreis des Elementes $E$ oder in den der beiden zu vergleichenden Elemente $E_1$ und $E_2$ gelegt werden. Es dient zum Nachweis, ob der betreffende Kreis stromlos ist. Um den Einfluss etwaiger an den Schleifcontacten des Messdrahtes auftretender Thermokräfte auf die Messungen zu eliminiren, sind die Zuführungsdrähte zu ersteren durch den Commutator $C$ geleitet.

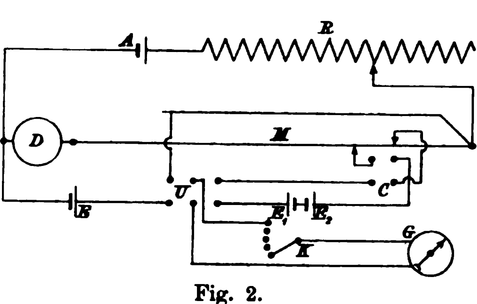


Fig. 2.

Die Messungen werden in folgender Weise vorgenommen. Nachdem durch Reguliren von $R$ das Element $E$ compensirt ist, wird der bewegliche Contact solange auf dem Messdrahte verschoben, bis die Potentialdifferenz zwischen ihm und dem festen Contacte gleich der Differenz der electromotorischen Kräfte der beiden zu vergleichenden Elemente ist. Die Entfernung der beiden Contacte wird aus der Einstellung der mit ihnen verbundenen Marken auf der unter dem Drahte $M$ angebrachten Millimetertheilung bestimmt. In der einen Lage des Commutators $C$ wird zur Compensirung derselben Spannungsdifferenz der bewegliche Contact sich an der entgegengesetzten Seite vom festen Contact befinden, als in der anderen Lage. In dem einen Falle vergrössern die etwaigen Thermokräfte die Potentialdifferenz zwischen den Contacten, im anderen verringern sie dieselbe. Das Mittel aus den beiden Einstellungen ist daher vom Einfluss dieser Kräfte frei. Bezeichnet man mit $e$, $e_1$ und $e_2$ die electromotorischen Kräfte der Elemente

$E_2$ in Volt, mit $w$ den Betrag des Dosenwider- und mit $d$ denjenigen des Messdrahtes $M$ in Ohm, slich mit $n$ den mittleren Abstand der beiden Con- illimeter, so ist, da die Gesammtlänge des Mess- n beträgt, die Differenz der zu vergleichenden electro- n Kräfte in Volt

$$e_1 - e_2 = \frac{0{,}001\, n}{1 + w/d}\, e.$$

ltniss $w/d$ wurde zu 74,79 bestimmt, $e$ ist gleich bei 15°; mithin entspricht einem Abstande der ntacte von 1 mm eine Spannungsdifferenz von Volt.

n die Widerstände $D$ und $M$ aus demselben Mate- rtigt gewesen, so würde das Messergebniss völlig g von ihrer Temperatur sein. Trotzdem sie es in it nicht waren, brauchte dennoch bei dem geringen r zu messenden Potentialdifferenzen ihre Temperatur cksichtigt zu werden. Das Element $E$ war so auf- ss es nur geringen Temperaturschwankungen unter- brauchten in der Regel ebenfalls nicht in Rechnung

Fällen durch Kochen mit Zinkoxyd, meistens jedoch nach dem in den unten folgenden „*Vorschriften etc.*" näher beschriebenen electrolytischen Verfahren gereinigt; das Quecksilberoxydulsulfat war von C. A. F. Kahlbaum in Berlin bezogen und konnte ohne weiteres verwandt werden. Diese Elemente wurden kurz nach ihrer Herstellung bereits untereinander und mit anderen verunreinigte Bestandtheile enthaltenden Elementen verglichen. Um jedoch ein besseres Bild von der Reproducirbarkeit und Constanz der electromotorischen Kraft der regelrecht zusammengesetzten **H**-förmigen Elemente zu geben, theilen wir hier die Ergebnisse von späteren Messungen mit, welche auch auf eine Anzahl inzwischen hergestellter Elemente gleicher Form ausgedehnt wurden, deren Bestandtheile neu bezogen und dann dem üblichen Reinigungsverfahren unterworfen waren. Alle diese Elemente wurden in den Monaten Januar bis April des Jahres 1893 untereinander verglichen. Sie wurden in geeigneten Sätzen nach einander in ein Erdölbad gesetzt, das dauernd die **H**-förmigen Elemente Nr. 4, 6 und 7 und einige anders geformte enthielt. Das Bad hatte an einem Orte Aufstellung gefunden, an dem es nur äusserst geringen Temperaturschwankungen ausgesetzt war. Die einzelnen Elemente wurden dann in der bekannten Weise an mehreren hintereinanderfolgenden Tagen mit einem der dauernd im Bade befindlichen Elemente verglichen. Ebenso wurden während der ganzen Zeit die Differenzen bestimmt, welche zwischen den electromotorischen Kräften der dauernd im Bade aufgestellten Elemente herrschten, und aus der Unveränderlichkeit derselben auf die Constanz des absoluten Betrages der electromotorischen Kraft dieser Elemente geschlossen.

Tabelle 1 enthält eine Zusammenstellung der gefundenen Ergebnisse in hunderttausendstel Volt. Sie enthält für jedes Element drei Messungen, die zu Mittelwerthen zusammengefasst sind. Für die älteren Elemente, welche bis Januar 1892 hergestellt sind, ist aus diesen Werthen wiederum ein Mittel gebildet, und als Endergebniss sind die Abweichungen der electromotorischen Kraft der einzelnen Elemente von diesem als Normalwerth geltenden Mittel mitgetheilt.

Obwohl also die untersuchten Elemente zu verschiedenen Zeiten und mit verschiedenen Materialien hergestellt waren,

Tabelle 1 [redacted]

Reproducirbarkeit und Constanz d [redacted]

| Bezeichnung | | | Nr. 1 | Nr. 2 | Nr. 3 | Nr. 4 | Nr. 5 | [redacted] |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Zeit der Herstellung | | | November 1981 | | | | | [redacted] |
| Electromotorische Kraft vermindert um | die electro-motorische Kraft von Nr. 4 | 1. Messung | + 3 | + 7 | − 6 | 0 | − 4 | [redacted] |
| | | 2. „ | + 1 | − 2 | − 5 | 0 | − 2 | [redacted] |
| | | 3. „ | − 1 | + 7 | − 4 | 0 | — | [redacted] |
| | | Mittel | + 1 | + 4 | − 5 | 0 | − 3 | [redacted] |
| | den Normalwerth der electromoterischen Kraft | | + 4 | + 7 | − 2 | + 3 | 0 | [redacted] |

| Bezeichnung | | | Nr. 52 | Nr. 53 | Nr. 54 | Nr. 55 | Nr. 60 | [redacted] |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Zeit der Herstellung | | | 19. Mai 1892 | | | | [redacted] | [redacted] |
| [redacted]torische [redacted]ft [redacted]rt um | die electro-motorische [redacted] | 1. Messung | − 5 | − 4 | − 5 | − 4 | − 2 | [redacted] |
| | | 2. „ | + 2 | + 3 | + 3 | + 3 | + 3 | [redacted] |
| | | 3. „ | + 2 | + 3 | + 2 | + 3 | − 6 | [redacted] |

[redacted]

so zeigt doch die electromotorische Kraft keines derselben eine Abweichung vom Normalwerthe, der 0,0001 Volt überschreitet. Die mittlere Abweichung der electromotorischen Kraft vom Normalwerthe beträgt $\pm$ 0,00004 Volt, und nur die beiden Elemente Nr. 69 und 70 zeigen eine diesen Betrag erheblich überschreitende Abweichung, die weiter unten erklärt werden soll. *Hiernach weicht die electromotorische Kraft der mit gut gereinigten Chemikalien hergestellten* **H**-*förmigen Clark'schen Elemente nicht um 0,0001 Volt von ihrem Sollwerthe ab und hat im Laufe von $1^1/_2$ Jahren keine Veränderung erlitten, die 0,0001 Volt übersteigt.*

Ueber die Entstehung der am 8. und 9. Februar d. J. hergestellten Elemente sind noch einige Bemerkungen hinzuzufügen. Den bisher behandelten **H**-förmigen Elementen haftet der Mangel an, dass sie nur am Orte ihrer Herstellung zu benutzen sind, da beim Versenden leicht Theile der negativen Electrode zur positiven gelangen können. Dies ist ausgeschlossen, wenn man das ganze Gefäss des Elementes, soweit es nicht durch die Electroden eingenommen wird, mit der Paste füllt, und das flüssige Quecksilber durch ein amalgamirtes Platinblech ersetzt. Die Paste besitzt hinreichende Widerstandsfähigkeit, um auszuschliessen, dass sich etwa loslösende Theile des festen Zinkamalgams sie durchdringen und zur positiven Electrode gelangen. Die Einführung eines amalgamirten Platinbleches an Stelle des Quecksilbers hat keinen Einfluss auf die electromotorische Kraft.

Die electromotorische Kraft solcher Elemente, in denen die Paste das Zink unmittelbar berührt, ist im allgemeinen um etwa 0,0001 Volt kleiner als diejenige der **H**-förmigen Elemente in der üblichen Ausführung. Sie zeigt jedoch häufig erhebliche Abweichungen von diesem Normalwerthe, die sprungweise auftreten und ebenso plötzlich wieder verschwinden. Diese Unregelmässigkeiten sind wohl auf die unmittelbare Berührung zwischen Zinkamalgam und Paste zurückzuführen. Das erstere wird hierbei allmählich gelöst und dafür metallisches Quecksilber und Zinksulfat gebildet. Es ist anzunehmen, dass dieser chemische Process die plötzlich auftretenden Aenderungen in der electromotorischen Kraft des Elementes hervorruft.

Uebelstande wurde dadurch erfolgreich abgeholfen, or dem Einfüllen der Paste das Zinkamalgam mit ht von Zinksulfatkrystallen überdeckte, welche für schwer durchdringbare Wand bilden. Bei dieser llung sind die oben beschriebenen Störungen nie-kt worden, und sie wurde deshalb in den unten *Vorschriften etc.*" als zweckmässig empfohlen, um e von der dort angegebenen Form zum Versenden machen.

er Weise sind die Elemente Nr. 65, 67, 71 und 72 während die Elemente Nr. 69 und 70 in der eise das Quecksilberoxydulsulfat nur an der posi-rode enthalten. Man sieht aus den mitgetheilten gebnissen, dass, während die electromotorische Kraft uerst genannten Elemente um wenige hundert-Volt höher oder niedriger als der Normalwerth ist, on Nr. 69 und 70 ihn um nahezu 0,0001 Volt t. Es rührt dies wohl daher, dass die Messungen ange Zeit nach der Herstellung der Elemente vor-wurden, und ist aus dem verschiedenen Gehalt der sung an gelöstem Quecksilberoxydulsulfat zu er-enn wenn auch die Hauptwirksamkeit des letzteren

die positive Electrode mit der Paste überdeckt ist, schneller den endgültigen Werth ihrer electromotorischen Kraft annehmen, kann man das Zinksulfat vor seiner Verwendung mit Quecksilberoxydulsulfat sättigen, wie es auch in den „*Vorschriften etc.*“ empfohlen ist.

Dass die Elemente kurz nach ihrer Herstellung eine höhere electromotorische Kraft besitzen, die jedoch allmählich auf den richtigen Weg sinkt, soll auch durch eine Messungsreihe bewiesen werden, die an den Elementen Nr. 52, 53, 54 und 55 sofort nach ihrer Herstellung vorgenommen wurde. Die Elemente sind am 19. Mai 1892 in der gewöhnlichen Weise hergestellt und standen wieder mit den Normalen, an die sie angeschlossen wurden, in einem gemeinsamen Erdölbade, das vor Temperaturschwankungen geschützt war. Tabelle 2 enthält die Abweichungen ihrer electromotorischen Kraft vom Normalwerthe in hunderttausendstel Volt.

Tabelle 2.

Verhalten der H-förmigen Elemente kurz nach ihrer Herstellung.

| Tag der Beobachtung | | 19. Mai | 20. Mai | 21. Mai | 23. Mai | 25. Mai | 29. Mai | 31. Mai | 7. Juni | 17. Juni |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Normalwerth der electromotorischen Kraft vermindert um die electromotorische Kraft von | Nr. 52 | −29 | −28 | −25 | −21 | −15 | −11 | −11 | −11 | −11 |
| | Nr. 53 | −28 | −26 | −25 | −22 | −14 | −9 | −11 | −10 | −10 |
| | Nr. 54 | −29 | −29 | −26 | −21 | −15 | −9 | −9 | −11 | −10 |
| | Nr. 55 | −24 | −23 | −20 | −12 | −12 | −11 | −13 | −9 | −9 |

Ob die anfänglichen Differenzen ausschliesslich darauf zurückzuführen sind, dass das Quecksilberoxydulsulfat noch nicht völlig in Wirksamkeit getreten ist, erscheint zweifelhaft. Jedenfalls geht hieraus hervor, dass endgültige Werthe für die electromotorische Kraft, die auf 0,0001 Volt verbürgt werden können, keineswegs vor Ablauf eines Monats nach Herstellung der Elemente mitgetheilt werden sollten.

§ 5. *Einfluss der Verunreinigungen.* Nachdem wir gesehen haben, dass bei Verwendung gereinigter Chemikalien keine Schwierigkeit besteht, H-förmige Elemente herzustellen, deren electromotorische Kraft nicht um 0,0001 Volt vom Sollwerthe

ollen wir jetzt den Einfluss von Verunreinigungen
andtheilen und von sonstigen kleinen Abänderungen
stellungsweise auf die electromotorische Kraft be-
l daraus ableiten, wofür man bei der Zusammen-
Elemente besonders Sorge zu tragen hat.

gestellten Versuche betreffen hauptsächlich das
s Zinksulfat. Das Quecksilber wurde nicht näher
da es bekannt ist, dass seine Stellung in der
ihe durch geringen Zusatz mehr positiver Metalle
sst wird, während die mehr negativen Metalle in
cht wirkungslos sind. Ebenso wurde dem Queck-
ulfat keine besondere Aufmerksamkeit geschenkt,
darstellung der Quecksilbersalze keine Schwierig-
d die Anwesenheit des Oxydsalzes durch die Ver-
Oxydulsalzes mit metallischem Quecksilber aus-
ist.

lle 3 sind diejenigen **H**-förmigen Elemente auf-
en Zusammensetzung Abweichungen von der nor-
ist. Sie sind sämmtlich in der Zeit zwischen
891 und März 1892 hergestellt.

Tabelle 3.

Elemente von nicht normaler Zusammensetzung

| Bezeichnung | Art der abweichenden Zusammensetzung |
|---|---|
| Nr. 37<br>Nr. 38 | das Zn-Amalgam enthält auf 95 Theile Zn 5 Theile Fe; |
| Nr. 39<br>Nr. 40 | das Zn-Amalgam enthält auf 95 Theile Zn 5 Theile Pb; |
| Nr. 41<br>Nr. 42 | das Zn-Amalgam enthält auf 95 Theile Zn 5 Theile As; |
| Nr. 44<br>Nr. 45 | das Hg ist electrolytisch gewonnen; |
| Nr. 46<br>Nr. 47 | das $ZnSO_4$ ist mit ZnO übersättigt; |
| Nr. 48<br>Nr. 49 | das Zn (gereinigt und destillirt) ist nur oberflächlich amalgamirt; |
| Nr. 50<br>Nr. 51 | das Zn (Kahlbaum'sches Zn I) ist nur oberflächlich amalgamirt. |

Alle diese Elemente wurden kurz nach ihrer Zusammenstellung mit älteren Elementen verglichen, die nach Angaben des Hrn. Feussner hergestellt waren und unten näher beschrieben werden sollen. Da jedoch die einzelnen Messungen schlecht aufeinander bezogen werden können wegen der Unregelmässigkeit, mit der die electromotorische Kraft der benutzten Normalen der Temperatur folgt, so sollen hier die Ergebnisse späterer Vergleichungen mitgetheilt werden, welche im April 1892 an den oben aufgeführten und an einigen normal hergestellten, gleichfalls **H**-förmigen Elementen ausgeführt wurden. Beide Arten von Elementen wurden in geeigneten Sätzen mit Element Nr. 21 in ein gemeinsames Erdölbad gesetzt und der Reihe nach mit ihm verglichen. Temperaturschwankungen des Bades, die zufolge seiner Aufstellung stets sehr gering waren, sind ohne Einfluss auf das Ergebniss der Messung, da die electromotorische Kraft aller dieser Elemente, wie später gezeigt wird, in gleicher Weise der Temperatur folgt.

Von der Vergleichung mussten die Elemente Nr. 10 und 11 ausgeschlossen werden, da ihr Stromkreis infolge von Gasentwickelung an der negativen Electrode unterbrochen war. Sie enthielten ungereinigte Zinksulfatlösung, in der Spuren freier Säure nachgewiesen werden konnten. Diese hatten Theile der Zinkelectrode gelöst, und das dabei entwickelte Wasserstoffgas hatte die Schicht von Zinksulfatkrystallen, welche die negative Electrode überdeckt, in die Höhe geschoben. Die Messungen, welche kurz nach der Zusammenstellung an diesen

vorgenommen waren, ergaben, dass ihre electro-
Kraft um etwa 0,0005 Volt unter der normalen lag.
der übrigen Elemente und für einige normal her-
mente sind in Tabelle 4 die Ergebnisse dreier Ver-
mit Nr. 21 mitgetheilt, die an verschiedenen meist
folgenden Tagen angestellt wurden. Sie sind zu
zusammengefasst. Aus den mittleren Differenzen
otorischen Kraft der normal hergestellten Elemente
, 27, 28, 29 und 30 gegen Nr. 21 wurde wieder das
nmen, und aus den früher gewonnenen Zahlen die
r einzelnen Elemente gegen diesen als Normalwerth
otorischen Kraft betrachteten Mittelwerth abgeleitet.
hiede der electromotorischen Kraft der einzelnen
gen den Normalwerth, welche 0,0001 Volt über-
nden demnach nur statt für die Elemente No. 19
denen dem Zinksulfat Magnesiumsulfat zugesetzt
Elemente Nr. 23 und 25 und Nr. 31 und 32, deren
ctrode Beimengungen von mehr positiven Metallen
gnesium bez. Natrium) enthält, und für einige der
r. 48 bis 51, bei denen das Zink nur oberflächlich
ist. Zu erwähnen ist noch, dass bei den kurz
sammensetzung angestellten Messungen die electro-

Tabelle [illegible].

**Einfluss der Verunreinigungen.**

| Electromotorische Kraft vermindert um | Bezeichnung | Nr. 8 | Nr. 9 | Nr. 12 | Nr. 16 | Nr. 17 | Nr. 19 | Nr. 20 | Nr. 21 | Nr. 22 | Nr. 23 | Nr. 24 | Nr. 25 | Nr. 26 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| die electromotorische Kraft von Nr. 21 | 1. Messung | − 7 | − 5 | − 6 | − 9 | − 4 | + 21 | + 20 | 0 | − 1 | + 39 | + 2 | − 401 | + 2 |
| | 2. „ | − 8 | − 4 | − 4 | − 4 | 0 | + 20 | + 18 | 0 | 0 | + 37 | + 4 | − 424 | + 1 |
| | 3. „ | − 7 | − 3 | − 4 | − 4 | − 1 | + 21 | + 19 | 0 | − 1 | + 38 | + 7 | − 476 | + 1 |
| | Mittel | − 7 | − 4 | − 5 | − 6 | − 2 | + 21 | + 19 | 0 | − 1 | + 38 | + 4 | − 434 | + 1 |
| den Normalwerth der electromotorischen Kraft | | − 2 | + 1 | 0 | − 1 | + 3 | + 26 | + 24 | + 5 | + 4 | + 43 | + 9 | − 429 | + 6 |

| Electromotorische Kraft vermindert um | Bezeichnung | Nr. 27 | Nr. 28 | Nr. 29 | Nr. 30 | Nr. 31 | Nr. 32 | Nr. 33 | Nr. 34 | Nr. 35 | Nr. 36 | Nr. 37 | Nr. 38 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| die electromotorische Kraft von Nr. 21 | 1. Messung | − 5 | − 5 | − 5 | − 7 | − 29 | − 22 | 0 | − 2 | + 2 | + 2 | − 9 | − 8 |
| | 2. „ | − 5 | − 6 | − 6 | − 7 | − 31 | − 24 | − 3 | − 3 | + 3 | − 2 | − 9 | − 8 |
| | 3. „ | − 6 | − 5 | − 4 | − 6 | − 29 | − 24 | − 4 | − 4 | + 3 | − 3 | − 9 | − 8 |
| | Mittel | − 7 | − 5 | − 5 | − 7 | − 30 | − 23 | − 2 | − 3 | + 3 | − 1 | − 9 | − 8 |
| den Normalwerth der electromotorischen Kraft | | 0 | 0 | 0 | − 2 | − 25 | − 18 | + 3 | + 2 | + 8 | + 4 | − 4 | − 3 |

| Electromotorische Kraft vermindert um | Bezeichnung | Nr. 39 | Nr. 40 | Nr. 41 | Nr. 42 | Nr. 44 | Nr. 45 | Nr. 46 | Nr. 47 | Nr. 48 | Nr. 49 | Nr. 50 | Nr. 51 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| die electromotorische Kraft von Nr. 21 | 1. Messung | 0 | − 4 | − 4 | − 7 | − 13 | − 16 | + 2 | + 2 | + 27 | − 6 | + 12 | + 19 |
| | 2. „ | − 4 | − 4 | − 6 | − 4 | − 12 | − 11 | + 2 | 0 | + 27 | − 7 | + 11 | + 19 |
| | 3. „ | − 3 | − 4 | − 4 | − 6 | − 11 | − 10 | + 3 | + 1 | + 23 | − 4 | + 11 | + 18 |
| | Mittel | − 2 | − 4 | − 5 | − 6 | − 12 | − 12 | + 2 | + 1 | + 26 | − 6 | + 11 | + 19 |
| den Normalwerth der electromotorischen Kraft | | + 3 | + 1 | 0 | − 1 | − 7 | − 7 | + 7 | + 6 | + 31 | − 1 | + 16 | + 24 |

ist jedoch noch, dass die Verunreinigungen des
negativere Metalle Lokalströme von so geringer
gen können, dass sie auf die electromotorische
ementes noch ohne merklichen Einfluss sind, je-
ingerer Zeit zur Enstehung kleiner Gasbläschen
geben, die dann schliesslich die Electrode vom
trennen. Während bei Verwendung reinsten Zinks
r Zinksulfatlösung diese Gasentwickelung an den
Elementen bisher noch nicht bemerkt werden
sie trotz Verwendung derselben Zinksulfatlösung
Elementen mit verunreinigtem Zink und beson-
Elementen mit arsenhaltigem Zink auf. Man thut
f die Reinheit des Zinks grosse Sorgfalt zu legen.
äufliches Zinksulfat hat niemals so starke Bei-
nderer Salze enthalten, dass durch dieselben die
sche Kraft des Elementes beeinflusst werden könnte.
chten ist jedoch, dass das Zinksulfat völlig neutral
esenheit freier Säure erniedrigt, wie wir im ersten
en, die electromotorische Kraft um einige zehn-
olt und ruft eine Gasentwickelung an der nega-
de hervor, die bei der hier gewählten Foım des
ine Unterbrechung seines Stromkreises herbei-

Aus dem Gesagten folgt, *dass sich bei der Zusammensetzung des* **H**-*förmigen Clark'schen Elementes ohne grössere Schwierigkeiten die störenden Eiuflüsse ausschliessen lassen, welche Abweichungen seiner electromotorischen Kraft vom normalen Werthe um mehr als 0,0001 Volt bedingen könnten.*

§ 6. *Eigenschaften anders geformter Elemente.* Alle bisherigen Untersuchungen bezogen sich auf **H**-förmige Clark'sche Elemente, wir wenden uns jetzt zur Betrachtung anders geformter Elemente und wollen feststellen, in welchem Umfange ihre Eigenschaften constant und reproducirbar sind. Wir behandeln zunächst die von Hrn. Feussner angegebene und durch Fig. 3 dargestellte Form, über welche hier umfangreiche Erfahrungen vorliegen. Als positive Electrode dient in ihm ein amalgamirtes Platinblech, zu welchem ein durch ein Glasrohr geschützter Platindraht führt. Das Platinblech ist von der Paste umgeben und mit dieser in einer Thonzelle untergebracht, die verhindert, dass Theile der negativen Electrode zur positiven gelangen können. Der Zinkstab ist unten umgebogen; den verticalen Theil schützt ein Glasrohr, welches mit Paraffin ausgegossen ist, vor der Berührung mit der Zinksulfatlösung; der horizontale Theil ist amalgamirt und wird von Zinksulfatkrystallen überdeckt. Den übrigen Theil des Gefässes füllt concentrirte Zinksulfatlösung aus. Zum Verschluss des Elementes dient ein Kork, in dem auch die Thonzelle und der Zinkstab befestigt sind. Derselbe ist zur besseren Dichtung mit einer harzigen Masse überschüttet und vor der Berührung mit dem Zinksulfat durch eine auf letzteres gegossene Paraffinschicht geschützt.

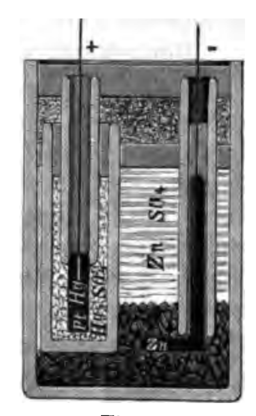


Fig. 3.

Von diesen Elementen wurde hier eine grosse Anzahl verfertigt, und es soll im Folgenden über Messungen berichtet werden, die an einigen derselben angestellt wurden. Von der Constanz der electromotorischen Kraft dieser Elemente dürften die in Tafel 5 mitgetheilten Messungsergebnisse ein Bild geben. Nr. 72 und 74 sind zwei beliebig ausgewählte Elemente dieser

enigstens ein Jahr vor Anstellung der ersten hier
Messungen verfertigt waren. Sie standen während
en Dauer aller hier beschriebenen Messungen mit
gen Elementen Nr. 4, 6 und 7 in einem gemein-
bade von möglichst constanter Temperatur. An
an dem zu irgend einem Zwecke Messungen an
nenten vorgenommen wurden, fanden auch Ver-
dieser Elemente unter einander statt. Aus der
e der so erhaltenen Zahlen sind nur solche aus-
che in Zeitpunkten gewonnen wurden, die um
nate auseinander liegen, Tabelle 5 enthält die Er-
eingetragenen Zahlen bedeuten wieder hundert-
Volt.

kennt aus den mitgetheilten Zahlen, *dass die electro-*
*raft der Feussner'schen Elemente um mehrere zehn-*
*olt höher als die der* **H**-*förmigen ist, und dass sie*
*l auf Temperatureinflüsse zurückzuführenden Schwan-*
*liegt.* Für alle Elemente der zuerst genannten
diese höhere electromotorische Kraft gefunden,
nige der **H**-förmigen Elemente im Mittel um etwa
übersteigt. Die verschiedenen Werthe, welche

## Tabelle 4.

### Vergleichung Feussner'schner und H-förmiger Elemente.

| Tag der Beobachtung | | 20. April 1892 | 21. April 1892 | 22. April 1892 | 21. Juli 1892 | 22. Juli 1892 | 23. Juli 1892 | 25. Oct. 1892 | 31. Oct. 1892 | 1. Nov. 1892 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Temperatur in Grad | | 14,6 | 14,4 | 14,9 | 17,2 | 17,2 | 17,4 | 14,1 | 16,1 | 16,4 |
| Electromotorische | Nr. 72 | − 30 | − 34 | − 32 | − 28 | − 30 | − 30 | − 35 | − 64 | − 64 |
| Kraft von Nr. 4 | Nr. 74 | − 44 | − 49 | − 51 | − 34 | − 36 | − 39 | − 41 | − 67 | − 70 |
| vermindert um | Nr. 6 | 0 | − 1 | 0 | + 6 | + 4 | + 2 | + 3 | − 6 | − 3 |
| diejenige von | Nr. 7 | − 2 | − 3 | 0 | + 4 | 0 | 0 | − 3 | − 3 | 0 |

| Tag der Beobachtung | | 28. Jan. 1893 | 30. Jan. 1893 | 31. Jan. 1893 | 14. April 1893 | 17. April 1893 | 19. April 1893 | 12. Juli 1893 | 13. Juli 1893 | 14. Juli 1893 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Temperatur in Grad | | 16,8 | 16,2 | 16,4 | 18,9 | 18,3 | 19,1 | 20,3 | 20,7 | 20,8 |
| Electromotorische | Nr. 72 | − 93 | − 77 | − 81 | − 59 | − 49 | − 47 | − 47 | − 49 | − 51 |
| Kraft von Nr. 4 | Nr. 74 | − 92 | − 80 | − 86 | − 51 | − 42 | − 40 | − 44 | − 43 | − 42 |
| vermindert um | Nr. 6 | + 3 | + 4 | + 1 | − 2 | + 3 | + 2 | − 6 | − 4 | − 5 |
| diejenige von | Nr. 7 | − 2 | − 3 | − 2 | 0 | 0 | 0 | − 3 | − 4 | − 4 |

[redacted] sich die electromotorische Kraft der Feussner'-
[redacted] nte reproduciren lässt, werden im Folgenden die
[redacted] iner Vergleichung von 11 am 9. Juli v. J. her-
[redacted] ementen dieser Form mit einem älteren gleich-
[redacted] emente mitgetheilt, dessen electromotorische Kraft
[redacted] Elemente normalen Betrag hatte. Die zu ver-
[redacted] Elemente standen in einem gemeinsamen Erdöl-
[redacted] glichst constanter Temperatur. Tabelle 5 enthält
[redacted] en Differenzen in hunderttausendstel Volt.

Tabelle 5.

[redacted] ucirbarkeit der Feussner'schen Elemente.

| | Electromotorische Kraft eines älteren Feussner'chen Elementes vermindert um diejenige von | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| [redacted] | I | II | III | IV | V | VI | VII | VIII | IX | X | XI |
| [redacted] 1892 | +30 | +13 | +23 | +11 | +29 | +30 | +13 | +29 | +19 | +13 | +15 |
| [redacted] 1892 | +30 | +15 | +27 | +13 | +30 | +32 | +13 | +30 | +21 | +15 | +21 |
| [redacted] 1892 | +34 | +19 | +30 | +15 | +30 | +34 | +13 | +29 | +19 | +13 | +17 |
| [redacted] 1892 | +30 | +15 | +29 | + 9 | +25 | +30 | + 8 | +25 | + 6 | + 2 | + 6 |
| [redacted] tel | +31 | +16 | +27 | +12 | +28 | +32 | +12 | +28 | +16 | +11 | +15 |

[redacted]

Clark'schen Elementes über, die in Fig. 4 abgebildet ist. Das Gefäss des Elementes ist ein cylindrisches Glas, auf dessen Boden sich Quecksilber als positive Electrode befindet. Sie ist mit der Paste und diese mit Zinksulfatkrystallen überdeckt. Der obere Theil des Gefässes ist mit concentrirter Zinksulfatlösung gefüllt, in welche die negative Electrode, ein amalgamirter Zinkstab, taucht. Den Verschluss des Gefässes bildet ein Kork, der zur bessern Dichtung mit einer harzige Masse, „marine glue" genannt, übergossen ist. Er trägt den Zinkstab und einen in ein Glasrohr eingeschmolzenen Platindraht, der zum Quecksilber führt.



Fig. 4.

Die Nachtheile dieser Form fallen sofort ins Auge. Einmal können leicht Theile des Zinkstabes in das Quecksilber fallen und werden eine wesentliche Veränderung der electromotorischen Kraft des Elementes verursachen. Zum andern befinden sich nicht alle Theile des Zinkstabes in gesättigter Zinksulfatlösung. Die durch den letzten Umstand bedingten Abweichungen der electromotorischen Kraft vom richtigen Werthe werden sich besonders bei starkem Steigen der Temperatur geltend machen.

Ueber den Ursprung und die Herstellung der im Nachstehenden behandelten Elemente dieser Form ist Folgendes zu bemerken. Die mit $E_1$, $E_2$, $E_3$ und $E_4$ bezeichneten Elemente, sowie zwei andere gleicher Form, welche die Reise von England nach hier nicht überstanden, verdanke ich der Güte des Hrn. Glazebrook. Sie sind in Cambridge zusammengesetzt. Die Elemente I bis V sind hier Anfang September 1892 unter Befolgung der englischen Vorschriften verfertigt. Sie unterscheiden sich jedoch von den englischen Elementen dadurch, dass bei ihnen der obere Theil des geraden, gut amalgamirten Zinkstabes durch ein mit Paraffin ausgegossenes Glasrohr geschützt ist.

Diese Elemente wurden nun in der üblichen Weise mit einer Reihe normal hergestellter **H**-förmiger Elemente verglichen, die mit ihnen in einem gemeinsamen Erdölbade von

Temperatur standen. Tabelle 6 enthält die Ergeb- Messungen, die sich über einen Zeitraum von erstrecken. Die Abweichungen der electromotori- vom Normalwerthe sind in hunderttausendstel Volt Am Element $E_3$ und V konnten an einigen Tagen ngen angestellt werden, da sich die Drähte, welche n derselben führten, gelöst hatten und ohne Störung Elemente nicht wieder befestigt werden konnten.

Tabelle 6.

und Reproducirbarkeit der englischen Elemente.

| Normalwerth der electromotorischen Kraft vermindert um die electromotorische Kraft von | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $E_1$ | $E_2$ | $E_3$ | $E_4$ | I | II | III | IV | V |
| 50 | + 54 | − 10 | + 17 | − 23 | − 25 | + 52 | + 55 | − 15 |
| 49 | + 29 | − 16 | + 13 | − 23 | − 22 | + 55 | + 59 | − 17 |
| 7 | − 19 | − 21 | − 15 | − 3 | + 13 | + 42 | + 6 | + 21 |
| 6 | − 25 | — | − 15 | − 3 | + 14 | + 42 | + 6 | + 23 |
| 257 | 0 | — | + 167 | − 7 | + 101 | + 131 | + 158 | + 148 |
| 205 | + 141 | — | + 101 | − 14 | + 72 | + 72 | + 100 | + 97 |
| 265 | + 534 | − 5 | + 150 | − 0 | + 132 | + 29 | + 521 | — |
| 188 | + 50 | − 8 | + 96 | − 4 | + 86 | + 32 | + 274 | — |
| 367 | + 44 | − 11 | + 80 | + 1 | + 93 | + 36 | + 240 | — |

vielleicht darin zu suchen sein, dass sich selbst beim ruhigen Stehen des Elementes Theilchen vom Zink ablösen und zur positiven Electrode gelangen. Hierdurch würde die electromotorische Kraft anfangs eine Erniedrigung erfahren, allmählich jedoch ihren richtigen Werth wieder annehmen, da durch die Wirkung der Paste das Zink an der Oberfläche der positiven Electrode gelöst wird. Wie dem auch sei, jedenfalls beweisen die oben mitgetheilten Zahlen, *dass das Clark'sche Element in der vom Board of Trade empfohlenen Form hinsichtlich der Reproducirbarkeit und Constanz seiner electromotorischen Kraft keineswegs die Anforderungen erfüllt, die an ein Normal für die Spannung zu stellen sind,* während es in der H-Form den weitgehendsten Ansprüchen genügt.

§ 7. *Einfluss der Temperatur auf die electromotorische Kraft.* Haben wir bisher die Unterschiede der electromotorischen Kraft von verschieden geformten Elementen festgestellt, die sich auf gleicher Temperatur befanden, so wollen wir jetzt das Verhalten der electromotorischen Kraft dieser Elemente bei verschiedenen Temperaturen feststellen. Zu diesem Zwecke setzte man eine Anzahl verschieden geformter Elemente in einem gemeinsamen Erdölbade, das in einem Rohrbeck'schen Thermostaten mit Thermoregulator Aufstellung fand, verschiedenen Temperaturen aus. Die electromotorische Kraft dieser Elemente wurde mit derjenigen eines anderen verglichen, das wieder mit einer Anzahl verschieden geformter Elemente in einem anderen gemeinsamen Erdölbade von möglichst constanter Temperatur aufgestellt war. Dieses Element schloss man vor jeder Vergleichung mit den auf veränderlicher Temperatur befindlichen Elementen an die übrigen mit ihm im gemeinsamen Bade stehenden Elemente an. Aus der Unveränderlichkeit der so gemessenen Differenzen der einzelnen dieser Elemente wurde auf die Constanz des absoluten Betrages der electromotorischen Kraft geschlossen, auf welche diejenigen der im anderen Bade befindlichen Elemente bei verschiedenen Temperaturen bezogen wurden. Die Bäder enthielten H-förmige Elemente gewöhnlicher Zusammensetzung, Elemente, bei denen die Paste beide Electroden bedeckt, und Feussner'sche Elemente. Die englischen Elemente wurden nicht mit zu dieser Untersuchung herangezogen, da sie sich zu der Zeit

em Besitze befanden. Zur Bestimmung der
äder dienten in der Reichsanstalt geprüfte
ometer, welche in zehntel, bezw. fünftel
en und ohne Beeinflussung der Temperatur
sen werden konnten. Die Vergleichung der
n Kräfte der im Thermostaten aufbewahrten
auf constanter Temperatur befindlichen wurde
enommen, wenn die Temperatur im Thermo-
Tage einen constanten Werth gehabt hatte.
n diese Messungen für dieselbe Temperatur an
öhnlich drei aufeinanderfolgenden Tagen wieder-
zelnen Temperaturen, bei denen gemessen wurde,
n 12 und 28° und waren um etwa 3° voneinander
nfangs wurde bei steigender, später bei fallender
beobachtet. Die Temperatur änderte sich in beiden
einem zum anderen Tage selten um mehr als
; während einer Messungsreihe blieben die Schwan-
wöhnlich unter einem zehntel Grade. Die angestellten
fallen in die Zeit vom 26. März bis 7. Juni v. J
en sich in 32 Messungsreihen zusammenstellen, vo
de die an einem Tage bei einer bestimmten Temp
gestellten Beobachtungen umfasst.

e bei den verschiedenen Temperaturen erhalte
gsergebnisse sind für jede der drei Arten von Eleme
teln zusammengefasst und nach der Methode der klei
werthet. Drückt man die Abhängigkeit
von der Temperatur durch

wo die mitgetheilten Zahlen hunderttausendstel Volt bedeuten. Hiernach ist die Veränderlichkeit der electromotorischen Kraft mit der Temperatur für diese drei Arten von Elementen annähernd dieselbe, und wir drücken unter Beibehaltung der alten Bezeichnungen die Abhängigkeit der electromotorischen Kraft des Clark'schen Elementes zwischen 10 und 30° allgemein durch folgende Gleichung aus:

$$e_t = e_{15} - 0{,}00116\,(t - 15) - 0{,}00001\,(t - 15)^2,$$

in der $e_t$ und $e_{15}$ in Volt anzugeben sind. *Der Temperaturcoefficient der electromotorischen Kraft ist hiernach für eine beliebige Temperatur t zwischen 10 und 30°*

$$- 0{,}000814 - 0{,}000007\,(t - 15).$$

Lord Rayleigh[1]) der gleichfalls eine eingehende Untersuchung über die Veränderlichkeit der electromotorischen Kraft des Clark'schen Elementes mit der Temperatur anstellte, fand für zwei verschiedene Elemente der ursprünglichen, durch Fig. 4 dargestellten Form den Temperaturcoefficienten zu

$$- 0{,}000732 - 0{,}000016\,(t - 15)$$

bez. zu $- 0{,}000830 - 0{,}000018\,(t - 15)$,

also im Mittel zu

$$- 0{,}000781 - 0{,}000017\,(t - 15).$$

Herr Fleming[2]) bestimmte ihn zu 0,00082 bei 15°. Herr Swinburne[3]) erhielt für ein **H**-förmiges Element 0,00076 und für anders geformte Elemente je nach ihrer Zusammensetzung stark von einander abweichende Werthe, die er auch auf ungenügende Sättigung der Zinksulfatlösung zurückführt.

Wenn nun auch die Veränderlichkeit der electromotorischen Kraft mit der Temperatur für die verschiedenen Arten der untersuchten Elemente dieselbe war, so zeigen sie jedoch in der Schnelligkeit, mit der ihre electromotorische Kraft bei Temperaturänderungen den der jemaligen Temperatur entsprechenden Werth annimmt, erhebliche Unterschiede. Dies tritt am deutlichsten hervor, wenn wir die Elemente schneller erfolgenden Temperaturschwankungen unterwerfen, als es bei den obenbeschriebenen Versuchen der Fall war. Um dies

1) Lord Rayleigh, l. c.
2) Fleming, Phil. Mag. Bd. **20.** p. 126.
3) Swinburne, l. c.

, wurden die H-förmigen Elemente Nr. 60, 61, 63 ie Feussner'schen Elemente Nr. 72 und 74, die in erfertigten Elemente $E_2$ und $E_3$ und die hier nach ischen Vorbilde zusammengesetzten Element I und gemeinsames Erdölbad gestellt, das sich in einem ten befand. Die Temperatur desselben wurde zu- nell gesteigert und, nachdem sie einige Tage auf e gehalten war, plötzlich erniedrigt. Während dieser e die electromotorische Kraft der einzelnen Elemente igen der H-förmigen Nr. 4, 6 und 7 verglichen, die uf möglichst constanter Temperatur gehalten wurden, zeitig die Temperatur beider Sätze von Elementen Aus den gemessenen Differenzen der electromotori- fte und den in Tabelle 1, 4 und 6 verzeichneten Zahlen leicht für jedes einzelne Element die Differenz seiner orischen Kraft bei der jedesmaligen Temperatur von bei 15° ableiten. Die Temperatur im Thermostaten dem Ansteigen etwa 19° und vor dem Sinken etwa 30°. nisse der Messungen sind in Tabelle 7 enthalten. theilten Zahlen bezeichnen hier abweichend von den- r früheren Tabellen zehntausendstel Volt.

rend bei der starken Temperatursteigerung die

dies jedoch wohl daran, dass die Temperatur nur an einer Stelle des Bades bestimmt wurde, jedoch bei ihrer schnellen Veränderung an den verschiedenen Stellen des Bades erhebliche Unterschiede aufweisen konnte. Nach Verlauf einiger Stunden mussten sich natürlich diese Unterschiede ausgeglichen haben. Auch bei fallender Temperatur folgt die electromotorische Kraft der H-förmigen Elementen den Temperaturschwankungen regelmässiger als diejenige der übrigen Elemente. Die für die Elemente $E_2$, $E_3$ I und III gefundenen Zahlen können noch durch andere Einflüsse getrübt sein; denn wir sahen oben, dass die electromotorische Kraft derartiger Elemente bei ruhigem Stehen und bei constanter Temperatur erheblichen Schwankungen unterworfen ist. Diese Störungen waren jedoch, wie aus Tabelle 6 ersichtlich, für die hier untersuchten Elemente am geringsten.

Tabelle 7.

| | Zeit nach dem Beginn des Steigeus bez. Sinkens der Temperatur | Temperatur in Grad | Unterschied der electromotorischen Kraft bei 15° von derjenigen bei der vorn angegebenen Temperatur | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | nach der Berechnung | nach der Beobachtung für | | | | | | | | | |
| | | | | 60 | 61 | 65 | 67 | 72 | 74 | $E_2$ | $E_3$ | I | III |
| Bei steigender Temperatur | 1 Stunde | 24,3 | 117 | 106 | 107 | 108 | 110 | 74 | 75 | 72 | 77 | 104 | 96 |
| | 2 Stunden | 25,6 | 134 | 128 | 128 | 129 | 130 | 109 | 108 | 74 | 79 | 125 | 112 |
| | 4 „ | 27,2 | 156 | 153 | 154 | 154 | 155 | 136 | 136 | 83 | 87 | 151 | 142 |
| | 6 „ | 28,2 | 171 | 169 | 169 | 169 | 170 | 152 | 152 | 89 | 97 | 166 | 159 |
| | 25 „ | 30,7 | 207 | 205 | 205 | 205 | 205 | 190 | 191 | 110 | 128 | 203 | 202 |
| | 30 „ | 30,2 | 200 | 200 | 200 | 200 | 201 | 184 | 186 | 109 | 129 | 201 | 196 |
| | 50 „ | 30,8 | 208 | 208 | 208 | 208 | 208 | 191 | 194 | 117 | 149 | 207 | 206 |
| | 97 „ | 30,8 | 208 | 209 | 209 | 208 | 209 | 190 | 194 | 122 | 173 | 205 | 206 |
| Bei fallender Temperatur | 1 Stunde | 21,8 | 84 | 76 | 72 | 67 | 73 | 111 | 108 | 83 | 130 | 173 | 98 |
| | 3 Stunden | 19,8 | 58 | 55 | 55 | 54 | 55 | 60 | 60 | 68 | 112 | 71 | 114 |
| | 6 „ | 19,0 | 48 | 48 | 48 | 48 | 48 | 50 | 52 | 62 | 102 | 56 | 78 |
| | 10 „ | 18,6 | 43 | 43 | 43 | 43 | 43 | 44 | 47 | 62 | 63 | 53 | 39 |

Man erkennt aus den Zahlen in Tabelle 7, dass die electromotorische Kraft der Feussner'schen und ganz besonders der englischen Elemente selbst bei constanter Temperatur ganz davon abhängig ist, welchen Temperaturverhältnissen das Element in den vorhergehenden Tagen ausgesetzt war. Bei den ersteren Elementen übersteigt die hierdurch bedingte Unsicherheit der electromotorischen Kraft 0,001 Volt, bei den letzteren kann sie 0,003 bis 0,005 Volt betragen.

[redacted] *Kenntniss des Temperaturcoefficienten ist für die* [redacted] *en und die englischen Elemente illusorisch, da die* [redacted] *sselben berechneten Werthe der electromotorischen* [redacted] *thatsächlichen wesentlich verschieden sind. Auf der* [redacted] *lässt sich der relative Werth der electromotorischen* [redacted] *örmigen Elemente, wenn sie vor grösseren Temperatur-* [redacted] *geschützt sind, für verschiedene Temperaturen auf* [redacted] *genau angeben, und dürfte selbst bei plötzlichen* [redacted] *der Temperatur auf 0,001 Volt sicher sein.*

[redacted] *hlussbemerkungen.* Zum Schlusse fassen wir das [redacted] er gesammten Untersuchung noch einmal kurz [redacted] d knüpfen daran einige Bemerkungen. Der Grund [redacted] ichung der electromotorischen Kraft Clark'scher [redacted] m richtigen Werthe ist weit weniger darin zu [redacted] die Bestandtheile des Elementes Verunreinigungen [redacted] s vielmehr darin, dass die gesammte Oberfläche [redacted] en nicht immer von gesättigter Lösung umgeben [redacted] Zusammensetzung des Elementes hat man vor [redacted] Umstande Rechnung zu tragen. Ebenso sind [redacted] der abweichenden Angaben verschiedener Beob- [redacted] den Temperaturcoefficienten dieses Elementes auf [redacted]

concentrirt, so hat dies schon Abweichungen der electromotorische Kraft vom richtigen Werthe um mehrere zehntausendstel Volt zur Folge. Ob die Constanz solcher Elemente die gleiche ist wie diejenige der Clark'schen Elemente der ursprünglichen Zusammensetzung, ist noch nicht festgestellt. Neuerdings hat Hr. Weston[1]) in Newark, N. J. ein neues Element verfertigt, indem er an Stelle des Zinks und Zinksulfates in dem Clark'schen Elemente Kadmium bez. Kadmiumsulfat verwendet. Die electromotorische Kraft dieses Elementes soll fast unabhängig von der Temperatur sein. Eingehende Untersuchungen hierüber sowie über die Constanz und Reproducirbarkeit dieses Elementes liegen noch nicht vor. Nach den obigen Mittheilungen kann man der Veränderlichkeit der electromotorischen Kraft des Clark'schen Elementes mit der Temperatur sehr genau Rechnung tragen, und es erscheint daher nicht empfehlenswerth, ein Element von so hervorragenden Eigenschaften, die von verschiedenen Beobachtern eingehend untersucht sind, durch andere zu ersetzen, über die weit weniger Erfahrungen vorliegen.

Aus allem Gesagten leuchtet ein, dass man unter Beobachtung der sich aus Vorstehendem als wichtig ergebenden Gesichtspunkte ohne Schwierigkeit Clark'sche Elemente herstellen kann, deren electromotorische Kraft bei den in Arbeitsräumen üblichen Temperaturen keine Abweichung vom Sollwerthe aufweist, die ein zehntausendstel seines Betrages übersteigt, und welche bei guter Behandlung diesen Werth Jahre lang beibehalten. *Es erscheint unter diesen Umständen der Erwägung werth, ob man nicht vortheilhafter die praktische Einheit der electrischen Spannung durch die electromotorische Kraft des Clark'schen Elementes definirte und hieraus die praktische Einheit für die Stromstärke mit Hilfe der Widerstandseinheit ableitete, als die letztere durch die electrolytisch niedergeschlagene Silbermenge zu definiren.*[2]) Man würde die so definirte Einheit der Spannung leichter und sicherer reproduciren können, als die Einheit der Stromstärke nach der jetzt giltigen Definition. Um für dieselbe Stromstärke stets dieselbe Menge niedergeschlagenen Silbers zu erhalten, sind genaue Vorschriften

1) Weston, Electrician **30.** p. 741 (1893).

2) Auf dem inzwischen in Chicago abgehaltenen internationalen electrischen Congresse ist bereits das Volt in dieser Weise definirt.

ndhabung des Voltameters nöthig; und selbst, nzelnen Versuche in vollkommen derselben Anenommen werden, dürfte es schwer sein, für dietärke Niederschläge zu gewinnen, die auf ein el ihrer Masse übereinstimmen. Ferner ist zu ss die electromotorische Kraft des Clark'schen vas dauernd Existirendes ist, während die Stärke der einen bestimmten Silberniederschlag erzeugt, der Dauer des Versuches wirkt. Auch dieser zu Gunsten der vorgeschlagenen Neuerung sprechen. die Einheit der electrischen Spannung als sieben electromotorischen Kraft des **H**-förmigen Clarkntes bei 10° definiren. Nach den von anderen und auch von mir angestellten Versuchen würde te Einheit der Spannung sich nicht um ein tau- Betrages von derjenigen unterscheiden, die sich nition der Einheit der Stromstärke durch den in gewonnenen Silberniederschlag von 4,025 g und n Definition der Widerstandseinheit ergiebt, nach dem Widerstande einer Quecksilbersäule von ge und 14,452 g Gewicht gleich ist.

n absoluten Betrag der electromotorischen Kraft

## 10. *Vorschriften zur Herstellung von Clark'schen Normalelementen; von K. Kahle.*

(Mittheilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

Die im Folgenden mitgetheilten Vorschriften zur Herstellung von Clark'schen Elementen sind auf Grund der vorstehenden Arbeit zusammengestellt und sollen dazu dienen, sowohl Forscher, die zu ihren Untersuchungen ein Normal für die Spannung gebrauchen, als Werkstätten, die häufig solche Elemente für die Zwecke der Technik zu liefern haben, für die Zusammensetzung zuverlässiger Elemente in den Stand zu setzen. Die hier empfohlene Form ist auf die von Lord Rayleigh[1]) angegebene H-Form zurückzuführen, zeichnet sich jedoch durch bessere Verschlussfähigkeit vor ihr aus und kann, wenn das Gefäss des Elementes ganz mit der Paste gefüllt ist, ohne Gefahr versendet werden. Die Angaben über die Behandlung der im Elemente zu verwendenden Chemikalien haben allgemeine Gültigkeit und weichen nicht wesentlich von dem im dritten vom *Board of Trade* gegebenen *Memorandum on the Preparation of the Clark Standard Cell* ab.

### Definition und Eigenschaften des Elementes.

Das Element enthält als positive Electrode Quecksilber, als negative Electrode amalgamirtes Zink und als Electrolyten concentrirte Lösung von Zinksulfat und Quecksilberoxydulsulfat. Seine electromotorische Kraft beträgt 1,438 Volt bei 15°[2]) und nimmt zwischen 10 und 25° bei Zunahme der Temperatur um 1° im Mittel um 0,0012 Volt ab.

1) Lord Rayleigh, Phil. Trans., 175. p. 141.

2) Vgl. den Schluss der vorigen Abhandlung und die dort befindliche Anmerkung.

Herstellung des Elementes.

[redacted]äss des Elementes, das die nebenstehende Figur
[redacted]teht aus zwei verticalen, unten verschlossenen
[redacted]e oben zu einem gemeinsamen, durch einen ein-
[redacted]Glasstöpsel verschliessbaren Halse vereinigt sind.
[redacted]sser der beiden Schenkel soll wenigstens 2 cm
[redacted]ge wenigstens 3 cm betragen. Der Hals des Ge-
[redacted]ien Durchmesser von wenigstens 1,5 cm und eine
[redacted]nigstens 2 cm haben. In den Böden der beiden Schenkel sind Platindrähte von etwa 0,4 mm eingeschmolzen.

Dies Gefäss wird in verschiedener Weise gefüllt, je nachdem das Element am Orte der Herstellung benutzt werden oder zur Versendung gelangen soll.

Im ersten Falle wird in den einen der beiden Schenkel reines Quecksilber und in den anderen ein heissflüssiges, nach dem Erkalten er- [redacted]

Beim endgültigen Verschlusse des Gefässes wird vor dem Einfügen des Glasstöpsels derselbe an seinem oberen Rande mit einer alkoholischen Schellacklösung bestrichen und dann fest eingedreht.

Soll das Element zur Versendung gelangen, so tritt an Stelle des Quecksilbers ein electrolytisch amalgamirtes, kreisförmiges Platinblech von etwa 1 cm Durchmesser und 0,1 mm Dicke, das mit dem durch den Boden des einen Schenkels eingeführten Platindrahte fest vernietet ist. Das Zinkamalgam bildet, wie oben, die negative Electrode und wird mit einer etwa 1 cm hohen Schicht von Zinksulfatkrystallen überdeckt. Der übrige Inhalt des Gefässes wird mit der Quecksilberoxydulsulfat-Paste soweit gefüllt, dass beim Verschlusse des Elementes durch Einsetzen des Glasstöpsels dieser die Paste eben berührt. Der endgültige Verschluss des Gefässes wird in der oben angegebenen Weise hergestellt.

### Zubereitung der im Elemente zu verwendenden Materialien.

*Quecksilber.* Alles Quecksilber, das im Elemente Verwendung findet, soll von gröberen Verunreinigungen nach bekannten Verfahren gereinigt und im Vacuum destillirt sein.

*Zink.* Das im Handel als „chemisch rein“ bezeichnete Zink kann ohne Weiteres benutzt werden. Zur Herstellung des Amalgams füge man zu 9 Gewichtstheilen Quecksilber 1 Gewichtstheil Zink hinzu und erwärme beides in einer Porzellanschale solange unter mässigem Umrühren auf wenigstens 100°, bis sich das Zink völlig im Quecksilber gelöst hat.

*Zinksulfat.* Das käufliche Zinksulfat prüfe man vor der Benutzung vermittels Congoroth[1]) auf Säure und vermittels Rhodankalium auf Eisen. Ist es genügend rein, so kann man es gleich auf dem unten beschriebenen Wege umkrystallisiren. Enthält es merkliche Spuren freier Säure, so werden gleiche Gewichtstheile Zinksulfat und destillirtes Wasser solange mit Zinkfeilspähnen in einem passend geformten Porzellangefäss

1) In der ersten Veröffentlichung dieser Vorschriften in der Zeitschr. f. Instr. **13.** p. 191 ist hier durch ein Versehen, auf das mich Hr. Prof. Mylius freundlichst aufmerksam machte, Lakmustinctur als Reagenz empfohlen worden. Congoroth färbt sich in Gegenwart von Säure blau.

am Zink eine Gasentwickelung nicht mehr zu be-
nd die Lösung nach dem Erkalten einen weissen,
genwart von Eisenoxydhydrat bräunlich gefärbten
von Zinkoxydhydrat zeigt. War die Lösung
kann sie, nachdem sie zwei Tage ruhig gestanden
werden. Im anderen Falle wird sie nochmals
0° erwärmt und dabei durch einen Strom von
2 Amp. Stärke, der vermittels zweier in die
ehängter Platinbleche von etwa 50 qcm Fläche
rd, 6 Stunden lang electrolysirt. Nachdem die
n über Nacht erkaltet ist, wird zunächst wieder
Congoroth festgestellt, dass sich während der
eine freie Säure gebildet hat. Ist dies der Fall,
Kochen mit den Zinkspähnen wiederholt und so-
ung nochmals mit schwächerem Strome electroly-
Während der ganzen bisher beschriebenen Be-
dafür zu sorgen, dass die Concentration der
hernd dieselbe bleibt. Man thut daher gut, das
die Lösung enthält, mit einer Glastafel zu über-
dass nur wenig Wasserdampf entweichen kann.
e Lösung genügend säure- und eisenfrei, so wird

ausgeschieden haben, so ist weiter einzudampfen. War zulange erwärmt und haben sich die Krystalle unter ungünstigen Verhältnissen gebildet, so ist nach Zusatz von etwas Wasser zu denselben wieder solange zu erwärmen, bis sich alles gelöst hat. Die concentrirte Lösung wird abgegossen und entweder weiter eingedampft oder zur weiteren Verwendung aufbewahrt. Die letzten Reste der Lösung entfernt man von den Krystallen, indem man die Schale längere Zeit in geneigter Lage stehen lässt. Es ist nicht rathsam, die Krystalle scharf zu trocknen, da sie sonst Krystallwasser verlieren. Aus dem gleichen Grunde müssen sie in einem geschlossenen Gefäss aufbewahrt werden.

*Quecksilberoxydulsulfat.* Das zu verwendende Quecksilberoxydulsulfat darf nicht durch ein basisches Salz gelblich gefärbt sein. Ist dies der Fall, so verrühre man ein Gewichtstheil des Salzes mit zwei Gewichtstheilen destillirten Wassers und füge unter stetem Umrühren soviel von einer Lösung, die ein Theil Schwefelsäure auf 1000 Theile Wasser enthält, hinzu, dass die Gelbfärbung eben verschwindet. Die Flüssigkeit giesse man sodann ab und spüle den Brei einige Male mit destillirtem Wasser durch, jedoch ohne dadurch wieder eine Gelbfärbung hervorzurufen. Ist das trockene Quecksilberoxydulsulfat von vornherein weiss und zeigt es beim Schütteln mit destillirtem Wasser erst nach längerer Zeit eine schwache Gelbfärbung, so ist es ohne Weiteres zu gebrauchen. Zeigt sich diese Färbung beim Schütteln mit Wasser überhaupt nicht, so ist das Salz mehrmals mit destillirtem Wasser auszuwaschen, bis sich die ersten Spuren einer Gelbfärbung zeigen. Hat man das Salz zu seiner Reinigung befeuchten müssen, so suche man durch mechanische Mittel das Wasser möglichst zu vertreiben, trockene es jedoch nicht durch Erwärmung, da sonst leicht wieder die Gelbfärbung eintritt. Um nicht das feuchte Salz aufbewahren zu müssen, unterziehe man nur soviel Salz dem oben beschriebenen Verfahren, wie für den jedesmaligen Zweck gerade nöthig ist.

Zur Bereitung der Paste füge man zu zwei Gewichtstheilen des Sulfates etwa ein Gewichtstheil Quecksilber. War das Sulfat trocken, so verrühre man dasselbe mit einem aus Zinksulfatkrystallen und concentrirter Zinksulfatlösung ge-

i, so dass das Ganze eine steife Masse bildet, von Zinksulfatkrystallen und kleinen Quecksilber-urchdrungen ist. War das Sulfat dagegen durch uchtet, so füge man nur Zinksulfatkrystalle hinzu, ch sorgfältigst, dass sie im Ueberschuss vorhanden ach längerem Stehen nicht mehr gelöst werden. lber muss auch hier die Paste in kleinen Kügelchen setzen. Man thut gut, die Zinksulfatkrystalle vor ung etwas zu zerkleinern, da sich dann die Paste r behandeln lässt.

nzelheiten über die Herstellung der Elemente.

Herstellung der Quecksilber als positive Electrode Elemente ist folgendes zu bemerken. Um die es heissen Zinkamalgams vorzubereiten, setzt man s gut gereinigte und sorgfältig getrocknete Glas-in heisses Wasserbad. Dann schiebt man eine innwandige Glasröhre durch den Hals des Gefässes if den Grund desjenigen Schenkels, der zur Auf-Amalgams dienen soll. Die Röhre ist so weit zu es bei den Abmessungen des Gefässes eben mög-soll die übrigen Theile des Gefässes vor Ver-

man so oft, bis der Schenkel die gewünschte Menge Amalgam enthält. Das Gefäss wird sodann aus dem Wasserbade entfernt; nach dem Erkalten muss das Amalgam fest auf dem Grunde des Schenkels haften und eine blanke, metallisch glänzende Oberfläche zeigen.

Zur Einführung des Quecksilbers und der Paste bedient man sich eines passenden Trichters mit langem Rohre. Die Paste ist so einzufüllen, dass sie oben die Wandungen des Gefässes nicht benetzt, und kann, wenn sie sich nicht frei im Trichterrohr bewegt, durch Nachschieben mit einem Glasstabe eingeführt werden.

Man bedeckt zweckmässig die Paste und das Zinkamalgam vor dem Eingiessen der Zinksulfatlösung mit den Krystallen, da dieselben ein Aufsteigen der Paste verhindern, wenn sie durch die Lösung benetzt wird. Man vermeide beim Einfüllen, dass die Zinksulfatkrystalle und die Paste grössere Luftblasen eingeschlossen enthalten; dieselben lassen sich durch Klopfen leicht entfernen.

Soll das Element als positive Electrode ein amalgamirtes Platinblech enthalten, so ist die Amalgamirung desselben in folgender Weise vorzunehmen. Das Gefäss des Elementes wird zunächst mit Königswasser gefüllt und in einem Sandbade soweit erhitzt, dass an den Platintheilen eine lebhafte Gasentwickelung stattfindet. Nachdem das Gefäss hierauf mit Wasser ausgespült ist, wird in den für die Aufnahme des Zinkamalgams dienenden Schenkel Quecksilber geschüttet und das ganze Gefäss mit konzentrirter Quecksilberoxydulnitratlösung gefüllt, der etwas Salpetersäure zugesetzt ist. Dann verbindet man das Quecksilber mit dem positiven und das zu amalgamirende Platinblech mit dem negativen Pole einer Batterie und schickt durch die Lösung solange einen Strom von etwa 0,5 Amp., bis das Platinblech völlig mit fest auf ihm haftenden Quecksilberkügelchen bedeckt ist. Der ganze Vorgang dauert etwa 5 Minuten. Hierauf wird das Gefäss gründlich mit destillirtem Wasser ausgespült, so dass keine Spur des Nitrates in ihm enthalten bleibt.

Das Zinkamalgam wird unter Anwendung der oben beschriebenen Vorsichtsmaassregeln eingefüllt, während sich der für seine Aufnahme bestimmte Schenkel in heissem Wasser

ach dem Erkalten wird es mit Zinksulfatkrystallen
enen nach dem Einfüllen soviel concentrirte Zink-
zugesetzt wird, dass das Ganze einen Brei bildet.
as Gefäss ruhig zwei Tage stehen, sodass sich die
ig aneinander schliessen und eine für die Paste
hlässige Schicht bilden, und füllt schliesslich das
s mit dieser an.

le Gesichtspunkte sind bei der Zusammensetzung
e ganz besonders zu beobachten.

als positive Electrode dienende Quecksilber muss
ei von Verunreinigungen durch positivere Metalle
rden. Es ist ganz besonders dafür Sorge zu tragen,
Zusammensetzung des Elementes nicht Theile des
ns mit dem Quecksilber in Berührung treten.

Anordnung des Elementes ist stets so zu treffen,
len Temperaturen die gesammte electromotorisch
berfläche der Electroden mit Zinksulfatlösung in
teht, die für die betreffende Temperatur concentrirt
d daher zu der concentrirten Lösung beim Ein-
Krystalle hinzuzufügen, dass sie selbst bei der
emperatur, die das Element annehmen soll, im

des Bades umspült ist. Um die Temperatur des Elementes bestimmen zu können, muss in die Kapsel ein Thermometer eingeschlossen sein, dessen Scale von aussen abzulesen ist. Am zweckmässigsten schmilzt man, wie vorstehende Figur zeigt, in den Glasstöpsel, der als Verschluss des Elementes dient, ein Thermometer ein, dessen Quecksilbergefäss möglichst tief in das Element hineindringt und dessen Scale durch den Deckel der Kapsel ragt.

Solche Elemente werden von dem Mechaniker Hrn. R. Fuess in Steglitz bei Berlin ausgeführt und auf Wunsch der Besteller in der Reichsanstalt geprüft und beglaubigt.

---

## künstliche Gletscher; von K. R. Koch.

n durch vielfache directe Messungen die Be-
r Gletscher festgestellt sind und sich ergeben hat,
en sich im allgemeinen wie eine zähe Flüssigkeit
gt es nahe, durch eine entsprechende Anordnung
nes zähflüssigen Körpers ein Modell eines solchen
rzustellen, indem man den zähflüssigen Körper
einer schiefen Ebene, etwa in einer Rinne, herab-
Man wird dann an einem solchen die charakteri-
genthümlichkeiten der Gletscherbewegung con-
nen, z. B. dass sich die Mitte schneller bewegt
n, die oberflächlichen Schichten rascher als die
n etc. Trotzdem mir Beschreibungen und Ver-
lchen künstlichen Gletschern in der einschlägigen
ausser den bekannten Versuchen des Hrn. Heim[1])
kannt sind[2]), dürfte unter Benutzung derartiger
Körper vielleicht auch schon von anderen For-

Eis getriebener Pfriemen (von nicht mehr als Stricknadeldicke) dieses leicht auch in grösseren Stücken auseinander sprengt. Dass das Eis ausserdem, wenn auch in geringerem Grade, plastisch ist, ist durch die Versuche von Matthews[1]) und Pfaff[2]), sowie durch meine eigenen[3]) nachgewiesen worden. Diese geringe Plasticität würde jedoch nicht ausreichen, um die verhältnissmässig schnelle Bewegung der Gletscher als Bewegung einer zähflüssigen Substanz zu erklären, vielmehr müssen hierbei andere Factoren in Wirksamkeit treten, da gepaart mit diesem Herabfliessen des Gletschers nach Art einer zähen Flüssigkeit das Gletschereis eine grosse Sprödigkeit zeigt, die sich in den zahlreichen Sprüngen und Spalten, die jeweils senkrecht zu den Linien grössten Zuges entstehen, offenbart. Wir haben also in dem Gletschereise in der Nähe des Schmelzpunktes einen Körper vor uns, der dadurch charakterisiert ist, dass er bei Druckkräften nachgiebig und plastisch erscheint, Zugkräften gegenüber aber, übereinstimmend mit unseren sonstigen Erfahrungen und Vorstellungen von den Eigenschaften des Eises, als spröder Körper betrachtet werden muss. Bekanntlich erklärt sich diese grosse scheinbare Plasticität bei auftretendem Druck durch die Regelation.

Durch Druck wird der Schmelzpunkt des Eises erniedrigt und zwar pro Atmosphäre Druck um ca. $0{,}0075^{\circ}$ C. Findet nun an irgend einer Stelle ein Druck statt, und hat das Eis eine Temperatur von $0^{\circ}$, so wird an derselben sofort wegen der Erniedrigung des Schmelzpunktes Schmelzung eintreten, das gebildete Schmelzwasser wird, wenn ihm die Möglichkeit gegeben ist, als bewegliche Flüssigkeit dem Druck ausweichen und, da es überkühlt ist, an anderer druckfreier Stelle sofort wieder gefrieren. Indem so an allen Stellen, an welchen Druck herrscht, eine derartige Umbildung von statten geht, sieht man, dass Eis bei einer Temperatur in der Nähe seines Schmelzpunktes sich Druckkräften gegenüber wie ein plastischer Körper verhalten muss, es wird mithin auf einer schiefen Ebene unter dem Drucke seiner eigenen Schwere wie

1) Matthews, Phil, Mag. 1869.
2) Pfaff, Sitzb. d. phys. med. Soc. z. Erlangen. 7. 1875.
3) K. R. Koch, Wied. Ann. 25. p. 447 ff. 1885.

'lüssigkeit herabfliessen, während Zugkräften gegen- natürliche Sprödigkeit bestehen bleiben wird.

man nun zur Nachahmung der Gletscherbewegungen n zähflüssigen Körper wählt, so sieht man aus dem gesetzten, dass beide sich hinsichtlich ihrer pla- genschaften nicht decken: während der zähflüssige 'ohl durch Druck- wie Zugkräfte deformirt wird, ı das Eis nur gegen erstere (scheinbar) plastisch,



auftreten, so bieten sich zur Herstellung eines solchen Modelles zwei Wege dar.

Das kolophoniumartige Pech hat die Eigenthümlichkeit, während es in seinem Innern plastisch bleibt, bei längerer Einwirkung von Luft und Wärme an seiner Oberfläche in hohem Maasse spröde zu werden. Es wird sich also langsam wirkenden Kräften gegenüber im ganzen deformirbar erweisen, also auf schiefer Ebene wie eine zähe Flüssigkeit herabfliessen, an der Oberfläche jedoch, die mit der erwähnten spröden Schicht bedeckt ist, werden bei auftretenden Zugkräften Zerreissungen auftreten. Infolge der Weiterbewegung verbreitern sich diese Risse zu breiten Spalten, die sich dann glänzend schwarz von der mehr bräunlichen matten Oberfläche abheben. Es treten mithin alle jene den Gletschern eigenthümlichen Spaltungserscheinungen auf — hier allerdings nur in den oberflächlichen Schichten: An den Stellen grösseren Gefälles erscheinen Querspalten; wo seitliche Ausbreitung stattfindet, bilden sich Längsspalten; da die Mitte schneller fliesst als die Seiten, so bilden sich Randspalten unter einem Winkel von 45° gegen die Richtung der Bewegung; diese Randspalten vereinigen sich mit den Querspalten zu den bekannten bogenförmigen Spalten, wie diese auf Fig. 1 sichtbar sind. Das Fliessen findet in der Richtung des Pfeiles statt.

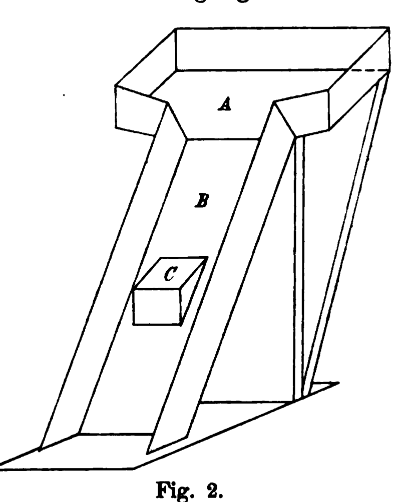


Fig. 2.

Das Gletschermodell selbst war folgendermaassen construirt. An ein in seinem Grundriss nahezu quadratisches nur wenig geneigtes Behältniss (*A*, Fig. 2), das die Firnmulde repräsentiren sollte, setzt sich eine unter 45° gegen den Horizont geneigte abwärts führende schmälere Rinne *B* an, in deren Mitte ein Klotz *C* angeschraubt war, um eine partielle Stauung der abfliessenden Masse herbeizuführen. Um nun das

[redacted] ech zu beschicken, wird der Apparat, nachdem
ulde *A* oben durch ein darüber genageltes Brett
st, nach hinten gekippt und das flüssige Pech (in
bei den von mir angewandten Dimensionen
g) in den so gebildeten Kasten eingegossen. Die
wurde in ihrer ganzen Ausdehnung mit extra-
h übergossen, um eine am Holze festhaftende
rhalten, die nothwendig ist, um ein Sich-Herab-
Iassen zu verhindern.
ie Masse vollständig erstarrt war, wurde derselben
des Neigen des ganzen Apparates erlaubt, sich
nen Schicht ($^1/_2$—1 cm) in der ganzen Rinne aus-
War dann das Ganze vollkommen erstarrt, so
letschermodell in seine natürliche Lage gebracht,
rnmulde nahezu horizontal und die Rinne unter
en Horizont geneigt aufgestellt und nun sich selber
Es findet dann je nach der herrschenden Tem-
schnelleres oder langsameres Herabfliessen der
Wendet man nun jenes erwähnte kolophonium-
an — es eignen sich alle im Handel vorhandenen
die *gelblich* sind — so bilden sich nach einigen
[redacted]

Beobachtet man einen Punkt der sich bewegenden Masse mit einem feststehenden Mikroskop, so zeigt sich wie bei den Gletschern eine continuirliche Bewegung, die jedoch hier wie dort durch zeitweises Stillestehen oder eine Aufwärtsbewegung entsprechend einer Stauung der Massen unterbrochen wird, wie ich sie seinerzeit mit dem leider so früh verstorbenen Fr. Klocke zusammen [1]) am Morteratschgletscher beobachtet habe.

Eine zweite Art, die Erscheinungen der Gletscherbewegung künstlich nachzuahmen, ist die folgende. Man kann einen



Fig. 3.

beliebigen zähflüssigen Körper benutzen, also z. B. irgend eine beliebige Sorte Pech, und denselben oberflächlich mit irgend einer anderen (spröden) Substanz, z. B. einer weissen Leimfarbe überdecken (bestreichen), so werden, wie leicht ersichtlich, dieselben Erscheinungen auftreten müssen. Eine Photographie eines derartig hergestellten Gletschermodells zeigt Fig. 3. Die Spalten, welche sich tiefschwarz von dem weissen Grunde abheben, erreichen nach einigen Wochen eine grosse

1) K. R. Koch u. Fr. Klocke, Wied. Ann. **8.** p. 661. 1879 und **14.** p. 509. 1881.

kann nun von neuem den ganzen Gletscher frisch
und wird dann beobachten, dass sich die Spalten
d zwar genau an denselben Stellen bilden, gerade
tscherspalte ja auch an einem bestimmten Orte
rs verbleibt.

h aus dem Vorstehenden ergiebt, ist die Ueber-
der Erscheinungen an diesen künstlichen Glet-
den an den natürlichen auftretenden eine sehr
den beiden angegebenen Modificationen zeigt die
interessante Einzelheiten, während die letztere,
lie Spaltenbildung auch aus grösserer Entfernung
ist, sich speciell für Demonstrationszwecke vor
en Zuhörerzahl empfehlen möchte.

rt, Phys. Inst. d. Techn. Hochschule, Mai 1893.

---

## 12. *Ueber anomales Verhalten von Flüssigkeitswiderständen gegen Wechselströme; von Rud. Lohnstein.*

In einer vor kurzem erschienenen Arbeit[1]) hat Hr. F. Kohlrausch die Bedingungen genauer erörtert, unter denen die von ihm eingeführte Methode der Widerstandsbestimmung von Electrolyten mittels *Wechselströmen* und *Hörtelephon* zu fehlerfreien Resultaten führt. Bei dieser Gelegenheit führt Hr. Kohlrausch Arbeiten an, in denen Bedenken gegen jene Methode geäussert worden sind, darunter auch eine von mir herrührende. Um Missverständnissen vorzubeugen, bemerke ich, dass es mir fern gelegen hat, die Methode in der Form, in welcher sie speciell Hr. Kohlrausch für seine Untersuchungen benutzt, irgendwie in Zweifel ziehen zu wollen; nur *darauf* wollte ich hinweisen, dass man von ihr nicht bei electrolytischen Zellen jeder Art, mit beliebigen Electroden und z. B. von sehr geringem Widerstand, vollständig einwandsfreie Resultate erwarten könne; und dass hierbei nach Ausschliessung aller übrigen störenden Wirkungen Vorgänge in der Zelle selbst auftreten können, die das Tonminimum mehr oder weniger undeutlich machen und eine hinreichend genaue und sichere Widerstandsbestimmung vereiteln.

Ich benutze diese Gelegenheit, um auf eine Erscheinung aufmerksam zu machen, in der ein solches anomales Verhalten von gewissen Electrolytzellen gegenüber den Wechselströmen eines Inductionsapparates sozusagen plastisch vor Augen tritt. Die betreffenden Beobachtungen beziehen sich wieder auf Zellen mit Zinksulfatlösung und amalgamirten wie nicht amalgamirten Zinkelectroden. Ich brachte dieselben Flüssigkeitswiderstände, die ich auf ihr Verhalten gegenüber den durch Magnetschwingungen inducirten schwachen Strömen untersuchte, in

1) F. Kohlrausch, Wied. Ann. 49. p. 225. 1893.

ren Kreis eines gewöhnlichen Inductionsapparates
gleichzeitig in denselben das benutzte Schwingungs-
r ein; dasselbe zeigte unerwarteter Weise in vielen
verhältnissmässig sehr starke Ablenkung nach einer
ner Stromintensität von etwa 0,001 Amp. entsprach,
mittlere Stromstärke im primären Stromkreise
lich 0,04 Amp. betrug. Wir haben hier also die
he Erscheinung, dass im secundären Kreis eines
parates durch das Einschalten einer electrolytischen
icitätsmengen in einer bestimmten Richtung in
esetzt werden, während die Zelle an sich nicht
r bestimmten electromotorischen Kraft ist. Dies
eist also auch auf einen *„scheinbaren Uebergangs-*
in, dessen Grösse von der Spannung der Inductions-
ecundären Kreis abhängig ist.. Im übrigen ergaben
en Versuchen, die ich leider jetzt nicht in der
rtzusetzen, folgende Resultate.

r sonst gleichen Verhältnissen ist die im secun-
beobachtete einseitige Galvanometerablenkung der
omstärke im primären Stromkreis annähernd pro-

Die unter 2. mitgetheilte, die unter Umständen eintretende Umkehr der Ablenkung betreffende Beobachtung zeigt, dass je nach der Stellung der Contactfeder des Inductoriums der Oeffnungs- oder Schliessungsinductionsstrom überwiegt, d. h. den scheinbaren Widerstand der Zelle kleiner macht. Vielleicht tritt in solchen Fällen überhaupt keine vollständige Unterbrechung des primären Stromes ein, sondern es findet an den Contactstellen durch glühende, übergeführte Metalltheilchen dauernde Leitung statt mit nur veränderlicher Intensität; dann wäre das Ueberwiegen des inducirten Stromes bald in der einen, bald in der anderen Richtung jedenfalls am leichtesten erklärlich.

Bemerkenswerth ist, dass die Erscheinung mit aller Deutlichkeit sich nur in der Combination: $ZnSO_4$-Lösung und Zn-Electroden zeigte, bei Cu-Electroden und $CuSO_4$-Lösung war sie zwar auch zu constatiren, aber bei weitem nicht in so ausgesprochenem Maasse. In anderen Fällen habe ich sie nicht beobachtet.

Zum Schlusse bemerke ich, dass ähnliche Beobachtungen, wie die hier mitgetheilten, schon von anderen Beobachtern mitgetheilt sind, und zwar gelegentlich electromedicinischer Untersuchungen. (Die betreffenden Arbeiten wurden mir erst später bekannt.) Gärtner [1]) beobachtete bei Einzelinductionsschlägen, die er durch den menschlichen Körper schickte, ein starkes Ueberwiegen des Oeffnungsinductionsstromes gegenüber dem Schliessungsinductionsstrom, am Galvanometer demgemäss einen bleibenden Ausschlag, wenn der Unterbrecher andauernd in Thätigkeit war. In einer unter Leitung des Dr. Dubois in Bern angefertigten medicinischen Dissertation bestätigte Stauffer [2]) die Angaben Gärtner's und fügte die weitere Beobachtung hinzu, dass das Einschalten des menschlichen Körpers nicht wesentlich sei, sondern dass auch schon beim alleinigen Einschalten von flüssigen Widerständen in den secundären Kreis unter Umständen jene Erscheinung eintrete. Als Ursache

---

1) Gärtner, Ueber d. el. Widerst. d. menschl. Körpers gegenüber Inductionsströmen. Wien. Med. Jahrbücher 1889.

2) Stauffer, Étude sur la quantité des courants d'induction employés en électrothérapie. Diss. inaug. Bern 1890.

sieht der letztgenannte Autor einen von der mehr oder weniger guten Benetzung herrührenden und bei verschiedenen Spannungen veränderlichen „Uebergangswiderstand" an. Diese Ansicht ist wohl kaum aufrecht zu erhalten; vielmehr werden die Bedingungen für das Eintreten jener Erscheinung wesentlich physikalisch-chemischer Natur sein. Die bisherigen Beobachtungen scheinen mir aber noch nicht hinzureichen, um eine *bestimmte* Ansicht in dieser Beziehung aufstellen zu können.

---

## 13. *Reclamation, betreffend eine Veröffentlichung Hrn. Colot's; von Ulrich Dühring.*

---

Im März vorigen Jahres hat Hr. Edmond Colot in einem Artikel der „Compt. rend." (Bd. 114, p. 653), über welchen kürzlich in den Beiblättern (Bd. 17, p. 907, November 1893) referirt wurde, folgendes Gesetz als seine Entdeckung veröffentlicht:

„Zwischen den zu gleichem Druck gehörenden Temperaturen $t$ und $\vartheta$ der gesättigten Dämpfe zweier beliebiger Flüssigkeiten (correspondirenden oder isobaren Temperaturen) besteht eine Beziehung $t = A\vartheta + B$, in der $A$ und $B$ zwei Constanten sind, deren Werthe von der Natur der fraglichen Flüssigkeiten abhängen."

Dieses Gesetz unterscheidet sich in nichts von dem vor 16 Jahren von mir aufgefundenen „Gesetz der correspondirenden Siedetemperaturen", welches 1878 in der Schrift meines Vaters: „Neue Grundgesetze zur rationellen Physik und Chemie (Leipzig, O. R. Reisland)", sowie schon vorher durch zahlreiche, an Fachgelehrte und Akademien des In- und Auslandes versendete Prospecte veröffentlicht wurde; auch habe ich es 1880 in diesen Annalen (Bd. 11, p. 163 fg.) sowie in den „Compt. rend." (Bd. 91, p. 980), anlässlich einer bereits damals nöthig gewordenen Wahrung meiner Priorität, eingehend dargestellt; später habe ich als Mitverfasser der zweiten Folge jener Schrift meines Vaters (Leipzig, 1886) aufs Neue auf das Dasein und den Werth meiner Entdeckung hingewiesen und deren Richtigkeit gegen Anfechtungen vertheidigt.

Nun weicht die Formulirung des Hrn. Colot von der seit so langer Zeit von mir veröffentlichten Gleichung für correspondirende Siede- oder Dampftemperaturen $t' = r + q\,t$ einzig und allein dadurch ab, dass dieselben Grössen mit anderen Buchstaben bezeichnet sind. Diese Uebereinstimmung zweier Entdeckungsformulirungen selbst in Einzelheiten der mathematischen Fassung wird noch bemerkenswerther durch die Angabe des Hrn. Colot, dass er die Formulirung des Ge-

s im März 1881 bei der Pariser Akademie ver-
rgelegt habe. Gerade vier Monate vor jenem Zeit-
ich nämlich in den Comptes rendus eben dieser
was über Inhalt und Bedeutung dieses Gesetzes
dem ich meine Priorität gegenüber Hrn. Paul de
eclamirte, welcher in dem nämlichen Jahre in
en (Compt. rend. Bd. 90, pp. 360, 528, 1158,
esetz als eigene neue Entdeckung aufgestellt und
atte. Hiernach kann eine Priorität des Hrn.
t auf Grund jener versiegelten Anmeldung, nicht
chtlich der Wiedervorbringung von etwas bereits
'eröffentlichtem in Frage kommen, da ich nicht
etz nebst vielen Anwendungen und Folgerungen
entlicht habe, sondern überdies Hr. Colot noch
ger in Hrn. Mondesir gehabt hat.

orf bei Potsdam, im November 1893.

1894. ANNALEN № 2.

DER

# PHYSIK UND CHEMIE.

NEUE FOLGE. BAND 51.

## 1. *Ueber Kathodenstrahlen in Gasen von atmosphärischem Druck und im äussersten Vacuum;* *von Philipp Lenard.*

(Hierzu Taf. IV Fig. 1—12.[1]))

1. Wird ein Geissler'sches Rohr genügend weit evacuirt, so treten fast alle Erscheinungen zurück, welche sich an die Anode schliessen und welche die Bahn der electrischen Entladung bezeichnen, und es kommen dafür die phosphorescenzerregenden Strahlen zu vollster Entwickelung, welche von der Kathode ausgehen, welche Hittorf entdeckte, Crookes als strahlende Materie studirte. Zwar erzeugt von der electrischen Entladung, sind diese Kathodenstrahlen in ihrer Ausbreitung doch vollkommen unabhängig von derselben. Indem sie sich so in der Vorstellung ganz absondern von der erzeugenden Entladung, erscheinen sie nach allem, was von ihnen bekannt ist, wie ein Gegenstück zum Lichte: nahe verwandt mit demselben in den geometrischen Verhältnissen der Ausbreitung und doch wieder gänzlich verschieden davon in wesentlichen Eigenschaften. Was sie bei ihrer Unzugänglichkeit an Unbekanntem enthalten, stellt sich so nach Umfang der ganzen Optik an die Seite.

Verschieden vom Licht in der Fähigkeit feste Körper zu durchdringen, enden die Kathodenstrahlen in unseren Entladungsröhren dort, wo sie auf die Glaswand treffen. Was aber würde geschehen, wenn die Wand für Kathodenstrahlen durchlässig gemacht wäre?

Diese Frage durch den Versuch zu beantworten, erschien nicht mehr unmöglich, als Hertz nachgewiesen hatte, dass die

1) Da sämmtliche Figuren bei Herstellung der Tafel im Verhältniss von 1 : 0,74 verkleinert wurden, bedürfen die Angaben „nat. Gr.", „112" etc. entsprechender Reduction (Anm. bei d. Correctur).

Blattmetalle für Kathodenstrahlen stark durch-
selbst in drei- und vierfachen Lagen. Freilich
tmetalle zart und nie frei von Löchern, also un-
it geeignet für unser Vorhaben; aber die Kathoden-
gen nicht durch die Löcher, sondern durch den
tter.[1])
prechend zeigte sich bald, dass selbst 15fache
ewöhnlichem Blattaluminium noch kräftig durch-
n, besonders dann wenn man geeignete Kathoden-
ugt. Unter einer Anzahl von stärkeren Aluminium-
edener Dicke, welche ich mir daraufhin verschaffte,
ine, eben stark genug dem einseitigen Atmo-
auf kleiner Fläche zu widerstehen, löcherfrei,
ır achtmal so dick als gewöhnliches Aluminium-
Folie war geeignet, einen durchlässigen luft-
chluss an einer Entladungsröhre zu bilden und
nstrahlen den Weg in die freie Atmosphäre zu
sie ihn betreten werden, war freilich nicht vor-
Die hier zu beschreibenden Versuche werden
fel lassen. Einmal erzeugt, pflanzen sich die
hlen auch in den lufterfüllten Raum hinein fort,
f Strecken von fast Decimeterlänge

mit ihnen denselben Fundamentalversuch auszuführen, der für den Schall, für das Licht entschieden hat, ob dieselben Vorgänge in der Materie sind oder Vorgänge im Aether. Wie man sehen wird, ist der luftleere Raum kein Hinderniss für die Ausbreitung der Strahlen. Sie durchziehen ihn mit grosser Intensität auf meterlangen Strecken; sie geben sich somit als Vorgänge im Aether zu erkennen. Bei dem Wenigen, was vom Aether bekannt ist, haben sie dadurch an Interesse gewiss nur gewonnen.

### Der Apparat.

2. Nach successiver Abänderung fast aller Theile des Entladungsrohres erhielt dasselbe die Form, welche Fig. 1, *EE*, im Querschnitt zeigt.[1]) *K* ist die Kathode, eine kreisförmige Aluminiumscheibe von 12 mm Durchmesser; sie sitzt an einem langen Stiele, welcher ganz von dem sehr dickwandigen Glasrohre *Kl* umhüllt wird und welcher bei *l* eingeschmolzen ist. Das Glasrohr passt gut in den Hals $h h_1$ der Entladungsröhre und ist daselbst bei $h_1$ luftdicht festgekittet. Die Anode *AA* ist ein Stück Messingrohr, das knapp in das Entladungsrohr passt und den Stiel mit der Kathode 12 mm weit vorstehen lässt. Der Platindraht *ppp* hält die Anode in ihrer Lage fest und vermittelt die Zuleitung; er ist eingeschmolzen in das zur Pumpe führende Rohr *R*. Der Kathode gegenüber ist das Entladungsrohr durch eine starke Metallkapsel *mm* und Kittung luftdicht verschlossen. Diese Kapsel zeigt Fig. 2 in natürlicher Grösse. Sie ist in ihrer Mitte, bei *F*, durchbohrt. Ueber diese 1·7 mm weite Bohrung, deren äussere Ränder wohl abgerundet sind, ist das dünne Aluminiumblättchen *Al*[2]) ge-

1) Alle Theile des Entladungsrohres und das Gehäuse sind genau in richtigem Grössenverhältniss gezeichnet (vgl. den beigegebenen Maassstab), nur der Schirm *SS* erscheint etwas zu klein. Das Inductorium ist nur angedeutet.

2) 1 $cm^2$ dieses Blattes wiegt 0·000715 gr, es ist daher 0·00265 mm dick (7·7 mal so dick als gewöhnliches Blattaluminium), dabei leicht zu handhaben und mit der Scheere zu zerschneiden. Es ist das „einmal geschlagene Aluminium" der Blattmetallfabriken (gewöhnliches Aluminiumblatt ist zweimal geschlagen) und somit als Zwischenproduct in jeder solchen vorräthig. Indessen, nicht jede Fabrik schlägt genügend löcherfrei. Die einzige brauchbare Sorte (unter dreien), welche ich besitze, stammt aus unbekannter Bezugsquelle. Doppelt so dickes Blatt, welches mit fast gleichem Erfolge anwendbar ist, ist leichter einigermaassen brauchbar zu erhalten (z. B. bei J. Trump, Goldschlägerei, Nürnberg,

rch ringsum aufgetragenen Kitt befestigt.[1]) Wir
en für Kathodenstrahlen durchlässigen, für Licht
llkommen undurchlässigen Verschluss das Fenster,
aum der sich in der Figur links davon befindet,
htungsraum. Das Fenster ist seiner Befestigungs-
in gut metallischem Contact mit der Kapsel, welche,
de, zur Erde geleitet ist. Um nicht das Fenster
Anode wirken zu lassen, was Corrosion zur Folge
r innere metallene Vorschirm *V* angebracht, welcher
. 3 mm weite Oeffnung für die Kathodenstrahlen
as Entladungsrohr wird von einem Blechgehäuse *G G*
welches sich nach vorn der grosse Blechschirm *S S*
der nur die Fensteröffnung frei lässt und gegen
htungsraum hin geschwärzt ist. Dieses Gehäuse
irm, welche zur Erde geleitet sind, schützen den
sraum vor dem Lichte und den electrischen Kräften
ng.
nstigste Verdünnung ist erreicht, wenn die Poten-
zwischen den Electroden einer Schlagweite von
zwischen Kugeln in Luft entspricht. Um diese
und damit die Verdünnung, jederzeit controliren
ist die verstellbare Funkenstrecke *B* (Fig. 1) im

mit Quecksilberunterbrecher (etwa sechs Unterbrechungen in der Secunde) und vier Accumulatoren für sich bis 15 cm lange Funken zwischen Kugeln. Das Entladungsrohr blieb stets an der Pumpe, einer Geissler'schen Quecksilberluftpumpe, denn erhielt sich auch das Vacuum bei unbenutztem Apparate wochenlang unverändert, so stieg doch der Druck während der Benutzung stets merklich an, so dass von Zeit zu Zeit nachgepumpt werden musste. Es wurde übrigens die Vorsicht gebraucht, den Unterbrecher stets nur für die wenigen Secunden in Gang zu setzen, welche zu einer Beobachtung nöthig sind; so wurde das Fenster vor Erhitzung bewahrt. Wir beobachten nun das Folgende.

**Kathodenstrahlen in der freien Atmosphäre.**

3. Kathodenstrahlen bringen die Luft zu mattem Leuchten. Ein Schimmer bläulichen Lichtes umgiebt das Fenster; er ist am hellsten in der Nähe des Fensters selbst, nach aussen hin ohne deutliche Begrenzung; weiter als etwa 5 cm vom Fenster reicht er nicht. Das Licht scheint bei jeder Entladung büschelförmig in allen Richtungen aus dem Fenster zu schiessen; es ist nicht hell genug, um im Taschenspectroscop untersucht zu werden. Das Fenster selbst ist dabei dunkel, solange es neu ist. Nach einigem Gebrauche fängt es an ebenfalls schwach zu leuchten, ungleichmässig, nur an einzelnen Punkten der kleinen durchstrahlten Fläche; an einigen fahl bläulich, an anderen fahl grünlich oder gelblich. Einmal eingetreten, erscheint dies Leuchten regelmässig in derselben Weise immer wieder. Auf diese übrigens unwesentliche Erscheinung kommen wir zurück.

4. Phosphorescenzfähige Körper, in die Nähe des Fensters gehalten, leuchten an der ihm zugewandten Seite hell in dem ihnen eigenthümlichen Lichte. Neben dem glänzenden Aufleuchten der Erdalkaliphosphore, des Kalkspaths, des Uranglases verschwindet das Licht der Luft und des Fensters vollständig. Mit zunehmender Entfernung vom Fenster nimmt die Erscheinung an Intensität rasch ab, sie verschwindet in einem

---

Entladungsrohr eingeschmolzen, ausserdem sitzt das Fenster an einem eingeschmolzenen Platinröhrchen, so dass jede weitere Kittung vermieden ist. Das Rohr hat sich sehr gut bewährt.

on 6 oder 8 cm. Nur die Grösse der Entfernung
e Helligkeit des Leuchtens, ihre Richtung ist ohne
o ist z. B. die Phosphorescenz eines Kalkspath-
gleich hell, ob es sich bei *Φ* (Fig. 2) oder bei
Hält man einen ebenen phosphorescenzfähigen
nkrecht gegen die Fensterwand, so dass seine
Fenster vorbeigeht, so stuft sich die am Fenster
Helligkeit nach allen Seiten hin gleichmässig ab;
Punkte liegen auf Halbkreisen, deren Mittelpunkt das
Diese allseitige Ausbreitung vom Fenster aus war zu
nn Kathodenstrahlen gehen diffus durch Aluminium.[2])
rbe und relative Helligkeit des Leuchtens ist hier
e sie in evacuirten Röhren unter dem Einflusse der
ahlen beobachtet wird. Gewöhnliches Glas, Uran-
las, Kalkspath, Kreide leuchten in ihrer bekannten
Kalkspath leuchtet auch hell nach. Sehr hell,
nachleuchtend, strahlen die Erdalkaliphosphore [3]);
er hell, aber ohne bemerkbares Nachleuchten Pen-
olylketon (grün)[3]), Asaron (violett).[3]) Eine Samm-
Platincyanüren gab zum Theil glänzende Erschei-
rbe und Helligkeit stimmte jedesmal mit der im

leuchtend, wie in evacuirten Röhren, bleibt die am Lichte stark phosphorescirende Eosingelatine. Dunkel bleiben auch alle Körper, die überhaupt nicht phosphorescenzfähig sind, wie Metalle, Glimmer, Gypskrystalle, Schwefelkrystalle. Quarz leuchtete in allen versuchten Proben blau, aber nur ganz dicht an das Fenster gehalten, und ebenso verhielt sich ein Stück Steinsalz. Offenbar werden hier auch die schwächsten Kathodoluminescenzen zum Vorschein gebracht; schwaches blaues Licht habe ich bei Quarz auch in evacuirten Röhren beobachtet.

Mit Bezug auf das Leuchten des Fensters war Aluminiumoxyd von Interesse. Solches Oxyd, welches sich an Aluminiumkathoden gebildet hatte [1]), leuchtete matt fahlgrünlich und bläulich gemischt, nur an einzelnen Punkten sehr hell, also wie das Fenster. Der Annahme, dass dessen Leuchten die Phosphorescenz einer minimalen, unter dem Einflusse der Kathodenstrahlen und des Ozons (6.) gebildeten Oxydschicht sei, widerspricht auch keine spätere Beobachtung (5, 12, 15, 17).

Flüssigkeiten, welche bisher den Kathodenstrahlen nicht zugänglich waren, wurden meist nur wenig oder garnicht erleuchtet. So Lösungen von Eosin, Fluoresceïn, Magdalaroth, schwefelsaurem Chinin, Chlorophyll, welche sämmtlich am Tageslicht schön fluorescirten. Diese Lösungen verhalten sich also ähnlich der Eosingelatine. Nur ein Tropfen Petroleum, an einem Holzstäbchen hängend, liess sein blaues Fluorescenzlicht erscheinen, und ähnlich verhielten sich andere fluorescirende Kohlenwasserstoffe. Auch in festem Zustande blieben die oben genannten Körper dunkel, mit alleiniger Ausnahme des schwefelsauren Chinins, welches sehr hell, blau, leuchtete. [2])

---

1) Beim Oeffnen lange benutzter Entladungsröhren wuchsen weisse fadenförmige Wucherungen aus der Kathode, die bald abfielen und sich zu einem fast Kubikcentimeter grossen Häufchen sammelten. Schon Hittorf hat diese Erscheinung beobachtet und als Oxydation der aufgelockerten Aluminiumoberfläche gedeutet (Pogg. Ann. **136.** p. 23. 1869). Warburg fand, dass sie nur in Gegenwart von Quecksilberdämpfen eintritt (Wied. Ann. **31.** p. 577. 1887).

2) Mit demselben Resultate wurde schwefelsaures Chinin kürzlich beobachtet von Ebert und Wiedemann unter dem Einflusse von Kathodenstrahlen, welche durch electrische Schwingungen erzeugt waren. Wied. Ann. **50.** p. 253. 1893.

von Stanniol oder Glas, zwischen das Fenster und
orescenzfähigen Körper so eingeschoben, dass die
inie beider in die Rohraxe fällt, verstärkten sein
ht, sie schwächten es eher.

Phosphorescenzerscheinungen im Beobachtungs-
auf, wenn ein an die Entladungsröhre gelegter
athodenstrahlen von der Innenfläche des Fensters
das Fenster und die Luft bleiben dann dunkel.
die Haut fallend bringen die Kathodenstrahlen
pfindung hervor, ebensowenig wenn sie das Auge
Nase verspürt starken Ozongeruch und der eigen-
schmack, welchen die Kathodenstrahlen auf der
rrufen, dürfte ebenfalls nur dem Ozon zuzu-
n.

$^1/_2$ mm dicke, nicht zu kleine Quarzplatte, an
Stelle zwischen Fenster und phosphorescenzfähigem
eschoben, bringt sein Leuchten zum Verlöschen;
ches echtes oder unechtes Gold-, Silber- oder
att lässt es ohne merkbare Schwächung bestehen.
atte schneidet auch das Leuchten der Luft ab;
erabsehend, findet man die Lutt wohl zwischen
Quarz, nicht aber hinter dem Quarz leuchtend.

Schreibpapier ist schon weniger durchlässig, und ein mit Zeichenpapier von 0·12 mm Dicke belegter Schirm muss ganz dicht an das Fenster gehalten werden, um deutlich zu leuchten. Ein Cartonblatt von 0·3 mm Dicke hielt alles Leuchten ab. Geblasene Glashäutchen zeigen merkbare Durchlässigkeit schon bei einer Dicke von 0·02 mm, sie kommen dann etwa dem obigen Zeichenpapiere gleich; bei 0·01 mm Dicke werfen sie nur mehr schwache Schatten, und Glasblättchen, die Newton'sche Farben zeigen, sind so durchlässig oder eher durchlässiger als doppeltes Blattaluminium, welches etwa die gleiche Dicke besitzt. Ein wesentlicher Unterschied zwischen Dielectriken und Metallen besteht also nicht. Auch dünn gespaltener Glimmer und Collodiumhäutchen, auf ebener Unterlage erzeugt und abgezogen, beide etwa 0·01 mm dick, sind sehr durchlässige Schirme. Um bei der Untersuchung des Glases Täuschung durch dessen eigenes helles Phosphorescenzlicht auszuschliessen, wurde noch ein Aluminiumblatt zwischen Glashäutchen und phosphorescenzfähigem Körper eingeschoben; oder es wurde, noch zweckmässiger, ein phosphorescenzfähiger Schirm benutzt, der mit Aluminiumblatt überzogen und also ein für alle Male für Licht unempfindlich gemacht war. Ein solcher dem Fenster zugewandter Aluminiumüberzug schwächt das Leuchten des Schirmes nicht, er verstärkt es sogar durch Reflexion des Phosphorescenzlichtes; die Wassertröpfchen dagegen, welche das Aluminiumblatt am Schirme festhalten, bilden sich als schwarze Flecken ab. In genügend dünnen Schichten ist aber auch eine wässerige Flüssigkeit durchlässig: Seifenhäutchen in einem Drahtring ausgespannt geben sichtbare Verdunkelung nur, wenn sie Farben höherer als der sechsten Ordnung zeigen, wenn sie also dicker sind, als 0·0012 mm. Am meisten überrascht die Durchlässigkeit immerhin bei Metallblechen. Vom Blattaluminium ausgehend zu immer dickeren Folien, gelangen wir bis zu einem sehr widerstandsfähigen gewalzten Aluminiumblech von 0·027 mm Dicke, welches eben noch bemerkbar durchlässig ist; Blech und phosphorescenzfähiger Schirm müssen jetzt allerdings dicht ans Fenster gehalten werden. Ebenso, und also etwa gleich dem obigen Zeichenpapiere, verhielten sich dünnstes Eisenblech und gewöhnliches Stanniol, beide 0·02 mm dick. Sind zwei oder

:hlässige Schirme zwischen Fenster und phos-
igem Körper eingeschaltet — ein Glashäutchen,
mfolie und ein Goldblatt wurden versucht — so
sen Leuchten gleichgiltig, in welcher Reihenfolge
ien Stellungen sie sich befinden. Vorausgesetzt
ss die Schirme genügend gross sind. War von
chlässigkeit zu prüfenden Schicht nur ein kleines
rhanden, so wurde dasselbe aus alsbald (8.) er-
Grunde entweder dicht an den phosphorescenz-
m oder dicht an das Fenster gehalten oder aber
nung eines grösseren undurchlässigen Diaphrag-
.

ung der vorstehenden Angaben lehrt, dass kein
so verschiedenen untersuchten Körper den anderen
ervorragend durchlässig oder undurchlässig ge-
könnte. Für Licht kann ein fester Körper in
meterdicker Schicht undurchlässiger sein als ein
Meterdicke; so ungeheure Unterschiede scheinen
strahlen nicht zu bestehen.

:hlässigkeit von Glas und Collodium erscheint im
mit der Beobachtung von Crookes[1]) und Gold-
s auch dünne Schichten dieser Körper schwarze

so konnten alle wesentlichen Versuche mit gleichem Erfolge wiederholt werden. Vortheilhafter aber bleibt das Aluminiumfenster; nicht dass es durchlässiger wäre, sondern weil Aluminium undurchsichtig und bei gleicher Dicke viel leichter zu behandeln ist als Glas.

8. Die Atmosphäre ist ein trübes Medium für Kathodenstrahlen; dieselben breiten sich in ihr nicht geradlinig aus, sondern diffus. — Befindet sich ein phosphorescenzfähiger Schirm parallel der Fensterwand aufgestellt, sagen wir in 3 cm Abstand davon, und schieben wir eine undurchlässige Wand, etwa eine $^1/_2$ mm dicke Quarzplatte, mitten zwischen Fenster und Schirm langsam ein, so erscheint nur eine äusserst verwaschene Schattengrenze am Schirm. Befestigen wir nun die Quarzplatte in ihrer Lage und markiren auf dem Schirm die Linie, in welcher eine durch das Fenster und die Quarzkante gelegte Ebene ihn schneidet, so bemerken wir, dass die Helligkeit fast 1 cm weit in den so markirten geometrischen Schatten der Quarzplatte hineingreift. Bringen wir die Quarzplatte näher an den Schirm, so wird dies Uebergreifen geringer und zugleich der Schatten besser begrenzt; bei 3 mm Abstand ist er noch immer recht unscharf; völlig scharf wird er erst, wenn die Platte den Schirm berührt. Ebenso wirft ein 2 mm dicker Draht nur dann einen gleichgrossen, fast scharf begrenzten schwarzen Schatten, wenn er an dem Schirm anliegt; entfernen wir ihn davon, nach dem Fenster zu, so wird der Schatten sogleich erhellt und sehr verwaschen; er ist völlig verschwunden, wenn der Draht 3 mm vom Schirme absteht. Die Kathodenstrahlen greifen also stark um die Kanten undurchlässiger Körper herum. Täuschung durch die erleuchtete Luft ist dabei ausgeschlossen, denn überziehen wir den phosphorescenzfähigen Schirm mit Aluminiumblatt, so ändert das nichts. Mit der Quarzplatte können wir uns übrigens auch davon überzeugen, dass die bisherige Vorstellung, alle Wirkung gehe nur von der kleinen durchstrahlten Fensterfläche aus, richtig ist. Denn schieben wir die Kante der Quarzplatte ganz dicht am Fenster vorbei, so beginnt die Verfinsterung des Schirmes beim ersten Contact mit dem Fensterrand und sie ist eben vollständig geworden beim zweiten Contact.

Dem Vorhergehenden entsprechend ist es auch nicht mög-

)iaphragmen scharfe Strahlen selbst nur von
ge abzusondern. Stellen wir eine Metallplatte
tiger millimeterweiter Oeffnung etwa in 2 cm
Fenster auf, so finden wir ein scharfes, helles,
Bild der Oeffnung nur ganz dicht hinter diesem
schon 3 mm davon ist das Bild etwa auf's Fünf-
ert und verwaschen; in 8 mm Entfernung auf's
grössert, in 12 mm Entfernung sehr schlecht be-
ch viel mehr vergrössert. Auf einen einzigen
g. 3 diese Ausbreitung der Strahlen hinter einer
, 2 mm breiten Spalte *ss* übersehen, welche in
tt *CC* geschnitten, in 12 mm Abstand vom
gestellt ist. Der Schirm $\Phi_1$ [1]) ist hier so an die
n, dass er das Fenster in seine Ebene auf-
rauchartige Ausbreitung der Strahlen zeigt sich
lich (Helligkeit ist möglichst getreu in Schwärze
). Neigen wir den Schirm in die Lage $\Phi_2$, unter
bene, so erscheint Fig. 3 *a*. Man bemerkt hier,
der vorigen Stellung, dass ein Bruchtheil der
geradlinig verläuft, ganz wie bei Licht in Milch-
erdünnter Milch, durch welche man neben zer-
te auch scharfe Bilder sehen kann. In der

Fällt paralleles Licht durch eine kurze, verticale, millimeterbreite Spalte in einen planparallelen mit Milch gefüllten Trog, so dass das Lichtbündel in der obersten Schicht der Milch verläuft, und betrachtet man die Milch von oben, so sieht man das Lichtbündel von seiner schmalen Eintrittsstelle aus genau in derselben Weise strauchartig sich ausbreiten wie die Kathodenstrahlen in Fig. 3. Selbst die Andeutung geradliniger Strahlen ist vorhanden. Versenkt man die Spalte, statt sie vor den Trog zu stellen, in die Milch, so bleibt die Erscheinung die gleiche und die Analogie mit dem Kathodenstrahlenversuch wird vollständiger.

9. Kathodenstrahlen sind photographisch wirksam. [1]) Lichtempfindliches Copirpapier, ans Fenster gehalten, schwärzt sich etwa ebenso rasch wie am gedämpften Sonnenschein eines nebeligen Tages; hinter einer Quarzplatte bleibt es unverändert. Trockenplatten mit Entwickelung sind auch in grösserem Abstand vom Fenster nach wenigen Secunden vollkommen geschwärzt. Man kann daher den phosphorescenzfähigen Schirm durch die photographische Platte ersetzen. Fig. 4 ist die Copie einer so erhaltenen Aufnahme. Die empfindliche Schicht war dabei, wie Fig. 4a zeigt, zur Hälfte mit einer $^1/_2$ mm dicken Quarzplatte *QQ* bedeckt und quer darüber noch das doppelte Aluminiumblatt *Al* gelegt. Hätte nun Licht gewirkt, so müsste der Anblick der Copie etwa durch Fig. 4*a* gegeben sein; sehr verschieden davon ist Fig. 4. Nicht das Aluminiumblatt, sondern die Quarzplatte hat den schwarzen Schatten geworfen. Dieser Schatten ist im IV. Quadranten (vgl. Fig. 4a I, II etc.) etwas aufgehellt; dies ist die Wirkung des Lichtes der Luft, sie fehlt gänzlich im III. Quadranten, welcher ausser mit Quarz auch mit Aluminium bedeckt ist. Ausserordentlich viel stärker als das Luftlicht wirken die Kathodenstrahlen, wie dies die obere Hälfte der Fig. 4 zeigt. Ein Schatten des doppelten Aluminiumblattes ist nur in zarter Andeutung vorhanden, Quadrant II. Fig. 4 ist übrigens nur ein getreues Abbild dessen, was ein phosphorescenzfähiger Schirm

---

1) Schon E. Goldstein beobachtete photochemische Wirkungen der Kathodenstrahlen in Entladungsröhren. Monatsber. d. Berl. Akad. p. 84. 1880.

Die photographische Schicht kann indessen bei
sition auch sonst unbemerkbare Wirkungen zum
ringen. So zeigte sich z. B. ziemlich kräftige
hinter dem oben (7.) als undurchlässig bezeichneten
von 0·3 mm Dicke. Das Cartonblatt bedeckte die
Schicht und zwischen beiden waren Streifen ver-
etallblätter eingelegt. Diese Streifen bildeten sich
aassgabe ihrer Durchlässigkeit heller (im Negativ)
m Grunde ab und ganz hell blieb die Schicht nur
dicker Metallrahmen über das ganze gelegt war.
lso wirklich Kathodenstrahlen durch das dicke
egangen. Die Exposition betrug dabei nur 2 min.
papier wurde im Beobachtungsraum gebläut; mit
kt blieb es unverändert; es ist unentschieden ob
chemische Wirkung der Kathodenstrahlen ist, oder
durch sie erzeugten Ozons (6). Andere chemische
abe ich nicht beobachtet. Elektrolytisches ($H_2O$ —)
egen das Fenster strömend oder in einer sehr
nblase durchstrahlt, explodirte nicht. Schwefel-
ntzündete sich nicht. Selbst das so leicht zer-
hwefelwasserstoffgas blieb bei längerer Durch-
einem an die Fensterwand gekitteten Glasrohre

feines Thermometer und auch eine Thermosäule, am Fenster bestrahlt, gaben dementsprechend keine deutlichen Wärmeanzeigen. Die Wirkung einer Kerzenflamme in 50 cm Abstand war mit der benutzten Thermosäule gut zu bemerken. Der Energieinhalt unserer Kathodenstrahlen könnte demnach sehr gering erscheinen, wenn nicht zu bedenken wäre, auf welche äusserst kurzen Zeitintervalle die Strahlung beschränkt ist.

10. Kathodenstrahlen dringen in das Innere metallisch abgeschlosssener Räume; sie sind vollkommen trennbar von den erzeugenden electrischen Kräften. — Wir haben bisher die Kathodenstrahlen durch die leitende, mit der Erde verbundene Fensterwand in den Beobachtungsraum treten lassen; derselbe war geschützt vor den electrischen Kräften der erzeugenden Entladung (2), aber, wie sich zeigt, nicht vollkommen. Man kann mit jedem Leiter im Beobachtungsraum kleine Fünkchen aus dem Schirme (*S*, Fig. 1) ziehen, und ebenso auch aus einer durchstrahlten Aluminiumfolie. Diese Fünkchen sind indessen unverändert auch dann vorhanden, wenn ein an das Entladungsrohr gelegter Magnet (5) die Kathodenstrahlen vom Beobachtungsraume abhält. Dies zeigt an, dass die electrischen Kräfte, welche die Fünkchen hervorbringen, in keinem näheren Zusammenhange stehen mit den Kathodenstrahlen. Es ist zu erwarten, dass die Funken ganz wegfallen, die Kathodenstrahlen nichtsdestoweniger bleiben würden, wenn der gesammte Entladungsapparat in eine leitende, an die Fensterwand schliessenden Hülle eingeschlossen wäre. Leichter in der Ausführung ist es, umgekehrt, den gesammten Erzeugungapparat auszuschliessen aus einer vollkommen geschlossenen leitenden Hülle. Das dicht gelöthete Blechkästchen *C C*, Fig. 5, ist als solche Hülle am Fenster aufgestellt. Seine abschraubbare Vorderwand *V V* ist ein Metallrahmen, dessen $4 \times 4$ cm$^2$ grosse Oeffnung mit aufgelötheter Aluminiumfolie von 0,0045 cm Dicke (doppelte Fensterdicke) bespannt ist. In dieses Kästchen nun dringen die Kathodenstrahlen ganz ebenso gut ein, als wäre nur seine Vorderwand allein vorhanden. Hiervon überzeugt man sich am besten durch Einschliessen einer photographischen Platte in dasselbe. Das Negativ der oben besprochenen Fig. 4 ist thatsächlich in

chen erhalten worden[1]) und unterscheidet sich nicht
, im freien Beobachtungsraume aufgenommenen.
insbesondere, dass auch das Leuchten der Luft
vorhanden ist, dass es also nicht den electrischen
ndern den Kathodenstrahlen angehört. Ersetzen
en Theil der Seitenwand des Kästchens durch auf-
ngmaschiges Drahtnetz, so kann dieses Leuchten
osphoresenz eingelegeter Körper direct beobachtet
gelingt dagegen nicht, mit einem spitzen Draht *D*
noch so kleine Fünkchen im Innern des Kästchens
lerwand zu ziehen; sei es dass der Draht mit der
erbunden, sei es dass er von ihr isoliert ist. Nur
zteren Falle der Draht einige Centimeter weit nach
ngert ist, dann gibt er Fünkchen gegen die Vorder-
esem Falle leiten wir aber auch die electrischen
die Isolation des Drahtes von hinten ins Käst-

lso möglich, die Kathodenstrahlen von electrischen
engeren Sinne) vollständig zu trennen. Damit ist
nnahme ausgeschlossen, dass das Fenster oder
hten, welche wir als durchstrahlt bezeichnet haben,
n im gewöhnlichen Sinne wirkten. Auch sendet

an, die am empfindlichen Exner'schen Electroscop bemerkt werden könnte. War dagegen der Platte anfänglich eine positive oder negative Ladung ertheilt, so fallen die Blätter des Electroscopes bei Bestrahlung sofort zusammen. An all dem wird nichts geändert, wenn Platte und Electroscop von einem leitend an die Fensterwand schliessenden Käfig aus sehr engmaschigem Drahtgewebe umgeben werden. Die öfters benutzte $^1/_2$ mm dicke Quarzplatte, an das Fenster gelegt, hält die Wirkung ab und zwar erst dann, wenn sie das Fenster eben vollkommen bedeckt. Eine Aluminiumfolie lässt die Wirkung hindurch. Abhalten der Kathodenstrahlen durch einen genügend starken, an die Entladungsröhre gelegten Magneten verhindert die Wirkung. Entfernen wir die Aluminiumscheibe auf 8 cm vom Fenster, also bis an die Grenze der wahrnehmbaren Phosphorescenzen, so ist die Wirkung kaum bedeutend schwächer; sie zeigt sich selbst noch in 30 cm Entfernung vom Fenster sehr deutlich. Einschieben der Hand mitten zwischen Fenster und Platte hält sie ab. Die plötzliche Entladung der Platte in der Nähe des Fensters wird erst durch Hinzufügen einer mittelgrossen Leydnerflasche etwas verlangsamt. Auch in verdünnter Luft habe ich die entladende Wirkung beobachtet. Es ist nicht entschieden, ob hier eine Wirkung der Kathodenstrahlen auf die durchstrahlte Fensterfläche, oder auf die Luft, oder endlich auf die bestrahlte Platte beobachtet wurde. Das Letztere wird man freilich bei den grossen Entfernungen für wenig wahrscheinlich halten.

**Kathodenstrahlen im Vacuum.**

12. Ist ein Entladungsrohr aufs äusserste evacuirt, so geht die electrische Entladung nicht mehr hindurch: Es ist unmöglich Kathodenstrahlen im vollständigen Vacuum zu erzeugen. Ebensowenig ist es daher möglich, in einem gewöhnlichen Entladungsrohre die weitere Frage zu entscheiden, ob auch zur Fortpflanzung der Strahlen das Vorhandensein von Materie nöthig ist, oder ob nicht. Verlegen wir aber das vollständige Vacuum aus dem Entladungsrohr in den Beobachtungsraum, so wird der entsprechende Versuch ausführbar.

Dass bei mittleren Verdünnungsgraden im Beobachtungsraum Strahlen sich absondern lassen, die um so schärfer und

um so länger werden je geringer der Druck wird, und auf welche der Magnet wirkt, dies hatten zunächst Versuche gezeigt, welche in vollkommenerer Ausführung weiter unten (18) beschrieben werden sollen.

Für die höchsten Verdünnungen wurde daraufhin dem Apparate folgende Gestalt gegeben (Fig. 9, $^1/_4$ nat. Gr.). An die Fensterwand *mm* des nur theilweise sichtbaren Entladungsrohres *EE* ist jetzt die Metallhülse *hh* gelöthet in welche das Glasrohr *BB* gekittet ist, bestimmt den Beobachtungsraum zu umschliessen. Das verjüngte eingekittete Ende dieses Rohres ist bis auf eine 1,7 mm weite Öffnung verengt und über diese das Fenster gekittet (wie bisher Aluminiumfolie von 0,0027 mm Dicke). Die Öffnung in *mm*, welche sonst das Fenster trug, ist jetzt frei und lässt die Strahlen auf das Fenster fallen, während sie von dessen Kittung abgeblendet sind. Die Anordnung hat den Vortheil, dass das vollständig zu evacuirende Rohr *BB* durch keine andere Kittung abgeschlossen ist, als die unvermeidliche des Fensters. In dieses Beobachtungsrohr *BB* sind die Electroden *a* und *k* eingeschmolzen; *a* eine den Querschnitt des Rohres fast ausfüllende Aluminiumscheibe mit 2,5 mm weiter centraler Oeffnung, zugleich als strahlenabsonderndes Diaphrapma zu benutzen, *k* eine kleinere Aluminiumplatte. Das Rohr ist mit derselben Geisslerschen Hahnluftpumpe verbunden, welche auch das Entladungsrohr evacuirt, doch können beide Räume durch Hähne für sich abgeschlossen werden. Das Beobachtungsrohr hält die höchsten Verdünnungen stundenlang unverändert, auch wenn das Entladungsrohr noch mit Luft erfüllt ist: das Fenster schliesst also vollkommen dicht. Gehäuse und Schirm umgeben das Entladungsrohr wie stets.

Ist zunächst die Verdünnung im Beobachtungsraume gleich der im Entladungsrohre stets innegehaltenen und also etwa gleich der in Crookes' Versuchen benutzten, so zeigt sich Folgendes. Zwischen dem Fenster und der Electrode *a* mit dem Loch (welche jetzt nur als Diaphragma wirkt) leuchtet die ganze Glaswand sehr hell grün, während im Innern des Rohres keinerlei Licht zu sehen ist. Das grüne Phosphorescenzlicht des Glases erstreckt sich auch noch etwas über die Elektrode hinaus und auch ein wenig in das zur Pumpe

führende Rohr hinein, wie in der Figur durch Schraffirung angedeutet und wie es geradliniger Ausbreitung von Kathodenstrahlen in allen Richtungen vom Fenster aus entspricht. Das Fenster selbst leuchtet in seiner gewöhnlichen Weise (3)[1]). Hinter der Electrode *a*, bis ans Ende des Rohres, ist das Glas dunkel bis auf einen etwa 9 mm grossen, ziemlich scharfen Fleck $\Phi$ am äussersten Ende. Zwischen den beiden Electroden *a* und *k* leuchtet die Luft matt bläulich[2]). Nähern wir dem Beobachtungsrohre einen Magneten, so ändert sich die Vertheilung der Glasphosphorescenz, insbesondere wandert der grüne Fleck $\Phi$. Befindet sich der Südpol eines Hufeisenmagneten vor dem Rohre, der Nordpol hinter demselben, so ist der Fleck nach unten verschoben, bei umgekehrter Stellung der Pole nach oben. Fällt er dabei auf die Electrode *k*, so wird er unsichtbar. Am grössten ist die Verschiebung des Fleckes, wenn der Magnet zwischen dem Diaphragma *a* und dem Fenster an das Rohr gehalten wird. Der Fleck wandert dann bis ziemlich nahe an *a* heran, und gleichzeitig concentrirt sich die Glasphosphorescenz vor dem Diaphragma mehr nach derselben Seite hin, auf welcher sich der Fleck befindet.

Nach Hinwegschaffung des grösseren Theiles der trüben Luft sind demnach die Strahlen nahezu geradlinig geworden und haben sich auf viel grössere Strecken — 30 cm — fast ohne Schwächung der Intensität fortgepflanzt. Ihr Verhalten, auch gegen den Magneten, war ganz dasjenige, welches bei gleicher Verdünnung die Kathodenstrahlen in gewöhnlichen Entladungsrohren charakterisirt.

Das Hauptinteresse des Versuches liegt nun darin, ob bei weiterem Evacuiren des Beobachtungsraumes eine Umkehr eintreten wird, wie sie eintreten würde wenn das Entladungsrohr weiter evacuirt würde, ob nähmlich die Glasphosphorescenz an Intensität wieder abnehmen und schliesslich verschwinden wird, oder ob nicht. Schliessen wir daher jetzt das Entladungsrohr von der Pumpe ab und evacuiren den Beobachtungs-

---

1) Dass es hier, so wie auch stets in allen folgenden Versuchen leuchtet, ist in Uebereinstimmung mit der früher (4) gegebenen Erklärung seines Leuchtens.

2) Von diesem Leuchten wird später (17) gezeigt, dass es in keinem directen Zusammenhange mit den Kathodenstrahlen steht.

weiter. Gleichzeitig verbinden wir das Inductorium en Electroden *a* und *k* des Beobachtungsraumes, n, ob hier wirklich die Verdünnung erreicht wird, jene Umkehr eintritt. Erst nach vielen Stunden Einsetzen der Entladungen beginnende Gasabgabe det, dass das helle Anschlagen des Quecksilbers hn der Pumpe äusserste Verdünnung anzeigt. beginnt die Entladung zwischen *a* und *k* aus-ie Glasphosphorescenz unter der Kathode *k* blitzt zu und nur stellenweise auf und bald darauf findet h nur mehr aussen statt, in Funken die sich längs d zwischen *a* und *k* verzweigen. Der Beobachtungs-tzt soweit evacuirt, dass jene Umkehr eingetreten unmöglich ist, in ihm Kathodenstrahlen zu er-erbinden wir nun das Inductorium wieder in der Weise mit dem Entladungsrohre, so sind trotzdem nungen im Beobachtungsraume unverändert die Nur das blaue Leuchten der Luft zwischen den fehlt jetzt, das Innere des Beobachtungsraumes er-z dunkel; der Phosphorescenzfleck am Ende des n deshalb um so leichter beobachtet werden. Er

lang genommen, bei 2,5 cm Weite (Fig. 10). Es ist mit Fenster versehen und mit dem Entladungsrohre verbunden, genau wie vorhin; nur hat das Fenster jetzt nahezu doppelte Dicke (0,0045 mm, statt 0,0027 mm wie gewöhnlich), es schliesst wieder vollkommen luftdicht. Ferner ist das Beobachtungsrohr mit Ausschluss irgend welcher Schliffe oder Hähne an eine Töpler-Hagen'sche Pumpe geblasen; das verbindende Rohr ist 1 cm weit. Die Geissler'sche Pumpe bedient jetzt das Entladungsrohr allein. Um störende Reflexion der Kathodenstrahlen an dem etwas langen, verengten Theile des Beobachtungsrohres (nächst dem Fenster) auszuschliessen, sind zwei Diaphragmen aus Zinkblech, $d_1$ und $d_2$, mit 3 mm weiten centralen Oeffnungen in 6 bez. 12 cm Entfernung vom Fenster dauernd im Beobachtungsrohre befestigt. Es kommt so blos ein schmales Strahlenbündel zu Stande, welches in der Axe des Rohres verläuft und dessen Wände erst in der Nähe des Endes trifft. Aus diesem Bündel sondert das bewegliche Zinkblech-Diaphragma *D*, mit 2,1 mm weiter Oeffnung, noch schmälere Strahlen ab, welche auf dem ebenfalls verschiebbaren phosphorescenzfähigen Schirme *S* als helle kreisförmige Flecke zur Beobachung gelangen. Das bewegliche Diaphragma *D* zeigt Fig. 10*a* in nat. Gr. (perspectivisch); sein Fuss *ee* ist ein gebogenes Stück Eisenblech, es kann daher durch einen Magneten von aussen her beliebig im Rohre verschoben werden und ebenso ist der phosphorescenzfähige Schirm[1]) eingerichtet.

Nachdem der Beobachtungsraum ausgepumpt und die Glaswände durch wiederholtes Erhitzen vom grösseren Theile der verdichteten Gase befreit worden waren — was mehrere Tage in Anspruch nahm — zeigten sich in der Pumpe, trotz viertelstundenlangem Wartens von einem Pumpenzug zum nächsten, nur mehr Gasbläschen, die zu klein waren um den Querschnitt des Capillarrohres auszufüllen, in welches sie aus

1) Pentadecylparatolylketonpapier (4). Diese organische Substanz konnte ohne Bedenken angewendet werden, da besondere Versuche zeigten — und der nun zu beschreibende wird es bestätigen — dass die von der electrischen Entladung abgesonderten Kathodenstrahlen die sonst gewohnten, mit Gasentwickelung verbundenen Zersetzungen nicht veranlassen.

gefässe gelangen. Eine Zeit lang gelang es noch Bläschen durch Kunstgriffe bis in die Erweiterung ohres[1]) zu befördern, alsdann hatte die Wirksam- npe ihre Grenze erreicht.

iese Verdünnung nun, welche sicherlich noch als die im vorigen Versuche erreichte, war ung der Kathodenstrahlen kein Hinderniss. Sie n besonderer Reinheit, Intensität und Schärfe zu Während die Wände des Beobachtungsrohres und das Innere desselben, vollkommen dunkel en die Phosphorescenzflecke am Schirme sehr hell n Stellungen des Diaphagmas ($D$) und Schirmes ($S$) en Grösse und Schärfe, die man hätte erwarten n Licht wirksam gewesen wäre, ausgestrahlt von Fenster an Grösse gleichen Fläche. Nur die hiebbarkeit der Flecke durch den Magneten zeigte tzteres in Wirklichkeit nicht der Fall war. Als n hier die Durchmesser der Phosphorescenzflecke stellt, wie sie im Mittel gemessen wurden, als das 50 cm weit vom Fenster abstand (wie in Fig. 10

Tabelle I.

Annahme geradliniger Ausbreitung berechneten Durchmesser gesetzt, die Durchmesser also derjenigen Kreisflächen, zu deren Punkten gerade Linien von mindestens einem Punkte der Fensterfläche (von 1,7 mm Durchmesser) durch die Diaphragmenöffnung (von 2,1 mm Durchmesser) führen[1]. Man sieht, dass die beobachteten Phosphorescenzflecke fast sämmtlich etwas kleiner sind als die berechneten, ein Umstand, welcher aus der allmählich gegen Null sinkenden Intensität am Rande der Flecke erklärlich ist und welcher, wie ich mich überzeugt habe, auch bei der Ausmessung von Lichtflecken unter gleichen Bedingungen auftritt. Im vollständigen Vacuum unterscheidet sich also die Ausbreitung der Kathodenstrahlen nicht bemerkbar von der geradlinigen.

Es ist zu bemerken, dass die Phosphorescenzflecke nicht immer centrisch auf dem Schirme erschienen, ja dass sie manchmal erst durch Annäherung eines Magneten auf den Schirm gebracht werden mussten. Dies kann indessen nicht überraschen, sobald bemerkt wird, dass die eisernen Füsse des Diaphragmas und Schirmes im Gebrauche wechselnden permanenten Magnetismus annahmen, wie Untersuchung mit einer Magnetnadel ergab.

Auch in diesem Versuche wurde darauf geachtet, ob der fortgesetzte Durchgang der Kathodenstrahlen etwa Zunahme des Gasdruckes im Beobachtungsraume zur Folge hat, ohne dass eine solche hätte bemerkt werden können. Das Volumen der kleinen Gasbläschen, zu welchen der 1140 $cm^3$ betragende Inhalt des Pumpengefässes zusammenschrumpft, wurde nach wie vor auf 1 $mm^3$ geschätzt, wenn eine Quecksilbersäule von 10 mm Höhe über diesen Bläschen stand, welche andererseits an die barometrische Leere grenzte.

Der Gasdruck, welcher in diesem Versuche im Beobachtungsraume noch übrig blieb, berechnet sich hiernach zu 0,000009 mm Quecksilber oder $0{,}01 \, . \, 10^{-6}$ Atmosphäre. Vielmal grösser, 0,001 mm, wäre der Druck des aus der Pumpe stammenden Quecksilberdampfes bei Zimmertemperatur ge-

1) Die Durchmesser derjenigen kleineren Kreise, zu deren Punkten gerade Linien von allen Punkten des Fensters führen, würden von oben nach unten in der Tabelle von 2,2 mm bis 2,9 mm zunehmen.

var aber bei diesem Versuche das Phosphorsäure-
h zwischen Beobachtungsraum und Pumpe befand
gegen die Pumpe zu an dasselbe geblasenen
n Kugel, durch eine Kältemischung auf − 21° C.
o dass der Quecksilberdampf im Beobachtungs-
den dieser Temperatur entsprechenden Druck,
[1]), haben konnte.
breiten sich also die Kathodenstrahlen auch in
, welche Materie nur mehr in jener äussersten
enthalten, in welcher alle bekannten Wirkungen
rschwinden. Nicht den Resten von Materie, deren
minder vollkommene Entfernung überdies ohne
sondern nur dem Aether, welchen wir aus keinem
entfernen vermögen, wird man daher die Ver-
r beobachteten intensiven Wirkungen zuschreiben
dies zugegeben, dann entscheidet unser Versuch
esen der Kathodenstrahlen dahin, dass sie Vor-
ther sind.
er Auffassung sind bekanntlich auf Grund anderer
en schon vor längerer Zeit E. Wiedemann[2]) und
angt und sie ist auch enthalten in Goldstein's
über das Wesen der elektrischen Entladung[4])

wenn er so weit vom Fenster entfernt ist, dass er in reiner Luft eben schon dunkel bleibt. Soll er bei ausströmendem Leuchtgase wieder dunkel werden, so muss er weiter vom Fenster entfernt werden. Die Durchlässigkeit dieses für ultrarothes wie für ultraviolettes Licht so undurchlässigen Gases war überraschend.

Erfüllt man den ganzen Beobachtungsraum mit dem zu prüfenden Gase, so werden die Versuche reiner und die Grenzentfernung des Schirmes vom Fenster, in welcher sein Leuchten eben aufhört, gibt dann ein relatives Maass für die Durchlässigkeit des untersuchten Gases. Zur Ausführung solcher Versuche ist das Glasrohr *RR*, Fig. 8, von 40 cm Länge und 3 cm Weite an die Fensterwand *mm* gekittet. Am entgegengesetzten Ende verschliesst es ein Stopfen mit zwei Bohrungen, durch welche ein kurzes und langes Glasrohr gehen, wie die Figur zeigt. Die schwereren Gase werden durch die untere (kurze), die leichteren durch die obere (lange) Röhre eingelassen, bis sie die Luft vollständig verdrängt haben; von da ab, während des Versuches strömen alle Gase durch die lange Röhre ein, um umso sicherer reines Gas zwischen Fenster und Schirm zu haben. Der Schirm *S*[1]) ist wieder magnetisch verschiebbar (13), Fig. 8a zeigt ihn in natürlicher Grösse vom Fenster aus gesehen. Er ist an dieser Seite ganz mit Aluminiumblatt überzogen, um alle Täuschung durch Licht, insbesondere durch das Phosphorescenzlicht des Glasrohres auszuschliessen. Ueber die Aluminiumbekleidung ist noch der undurchlässige Glimmerstreifen *gg* gelegt. Der Schirm wird von der unbelegten, dem Fenster abgewandten Seite beobachtet und solange abwechselnd verschoben und bestrahlt, bis der schwarze Schatten des Glimmerstreifens, und damit die Erleuchtung des Schirmes überhaupt, eben gerade verschwunden ist. Diese Grenzstellung ist mit überraschender Schärfe aufzufinden; 1 mm näher an das Fenster gerückt, zeigen sich schon Spuren des Glimmerschattens am Schirme.

Voraussetzung für vergleichbare Resultate ist natürlich constante Anfangsintensität der aus dem Fenster tretenden Kathodenstrahlen, also Constanz der Erzeugungsbedingungen.

1) Pentadecylparatolylketonpapier.

[redacted]en bedarf das Vacuum im Entladungsrohre be-
[redacted]ufmerksamkeit[1]); es wurde so regulirt, das zwischen
[redacted]beständig auf 3 cm Abstand gestellten Kugeln *B*,
[redacted]s ab und zu Funken übersprangen. Dies gilt auch
[redacted]och folgenden Versuche, wo nichts anderes be-
[redacted]

[redacted]ntfernungen des in seine Grenzstellung gebrachten
[redacted]om Fenster, abgelesen an einem am Rohre be-
[redacted]theilten Papierstreifen, sind nun für die einzelnen
[redacted]als „Strahllängen" verzeichnet (Mittelwerthe):

Tabelle II.

| Gas | Dichte | Strahllänge |
|---|---|---|
| | | cm |
| Wasserstoff . . . | 1 | 29,5 [2]) |
| Stickstoff . . . | 14,0 | 6,5 |
| Atm. Luft . . . | 14,4 | 6,0 |
| Sauerstoff . . . | 16,0 | 5,1 |
| Kohlensäure . . | 22,0 | 4,0 |
| Schweflige Säure . | 32,0 | 2,3 |

[redacted]ase sind nach zunehmender Dichte geordnet. Wie
[redacted]

Kohlensaure und Wasserdampf befreit war oder nicht, ob sie im Beobachtungsraume ruhte oder durch ihn strömte, alles dies machte keinen bemerkbaren Unterschied.

Sämmtliche Gase wurden durch die Kathodenstrahlen auch erleuchtet, ähnlich der Luft (3). Das Licht beschränkt sich auch hier auf die Nähe des Fensters und reicht z. B. in Wasserstoffgas längst nicht so weit als die Phosphorescenzwirkung am Schirme; in Kohlensäure und schwefeliger Säure ist das Lichtbüschel sehr klein, dafür etwas heller als in den weniger absorbirenden Gasen. Farbenunterschiede habe ich bei den verschiedenen Gasen nicht wahrgenommen, doch ist hierfür der Apparat auch ungeeignet, wegen der hellen Phosphorescenz der Glaswände. Das viel besser sichtbare Leuchten des Fensters selbst war stets unverändert das gleiehe, in Uebereinstimmung mit der früher (4) gegebenen Erklärung desselben. Die Aluminiumbekleidung des Schirmes blieb in allen Abständen und Gasen dunkel.

16. Mit zunehmender Verdünnung wächst die Durchlässigkeit der Gase; bei sehr starker Verdünnung verschwinden die Unterschiede zwischen verschiedenen Gasen. — Wir beurtheilen die Durchlässigkeit wieder nach der Strahllänge, haben aber den Beobachtungsraum zum Evacuiren eingerichtet und sehr viel länger und auch weiter gemacht, Fig. 11. Das $1\frac{1}{2}$ m lange, 4·5 cm weite Glasrohr *RR* ist einerseits in die an die Fensterwand gelöthete Hülse *hh* gekittet, andererseits durch eine Metallkapsel *kk* verschlossen; ein Ansatzrohr führt zur Töpler-Hagen'schen Pumpe. (Das Entladungsrohr ist wie stets mit der Geissler'schen Pumpe verbunden). Von diesem Ansatzrohre zweigt noch ein anderes Rohr ab (in der Figur nicht erscheinend), welches in einen Quecksilberhahn (den unteren Theil eines Bottomley'schen Verbindungsstückes)[1]) endet, so dass Beobachtungsraum sammt Pumpe sowohl von der Luft abgeschlossen, als auch ohne Luftzutritt mit Gasentwickelungsapparaten verbunden werden können. Alles schliesst dicht genug, um die unten angegebenen hohen Verdünnungen dauernd zu halten. Der phosphorescenzfähige Schirm *S* ist ganz wie vorher beschaffen, nur musste sein

1) Bottomley, Proc. Roy. Soc. **40.** p. 249. 1886.

erzug jetzt besonders dick genommen werden, ur $1\frac{1}{2}$ m lange Beobachtungsraum auch für die dünnungen ausreiche; es kommt dies der An- ıes weniger hell phosphorescirenden Schirmes Bekleidung besteht aus vier Aluminiumfolien von 0133 mm. Dicke (fünffache Fensterdicke, 38 fache ımdicke), über dieselbe ist wieder ein schatten- eg befestigt.

wir nun den Beobachtungsraum von Stufe zu Stufe e Grenzstellung des Schirmes jedesmal aufsuchen tfernung vom Fenster als Strahllänge notiren, er- – für Luft und Wasserstoff — folgende Tabelle [1]):

Tabelle III.

| härische Luft | Wasserstoff | |
|---|---|---|
| Strahllänge | Druck [2]) | Strahllänge |
| cm | mm | cm |
| 2,35 | 760 | 10,6 |
| 4,53 | 335 | 21,1 |
| 8,38 | 167 | 32,4 |
| 12,1 | 88 | 38,8 |
| 17,1 | 42,2 | 56,1 |

macht sich die grössere Durchlässigkeit des Wasserstoffgases stets stark bemerkbar (annähernd gleiche Drucke sind in der Tabelle nebeneinandergesetzt); ist der Druck aber zu Hundertelmillimetern herabgesunken, so ist der Unterschied zwischen den beiden Gasen verschwunden und gleichzeitig wird weiteres Evacuiren einflusslos. Die Unterschiede der in den vier letzten Zeilen der Tabelle enthaltenen Strahllängen sind nicht grösser als ihre Unsicherheit, welche ich nach der Uebereinstimmung der einzelnen Messungen, deren Mittelwerthe die Tabelle enthält, auf $\pm$ 5 Proc. schätze. [1]) Offenbar sind diese letzteren Strahllängen nicht mehr durch die verschwindend klein gewordene Absorption des Gasrestes bestimmt, sondern das Unmerkbarwerden der Strahlen in den angegebenen Entfernungen hat hier seinen Grund allein in ihrer allseitigen geradlinigen Ausbreitung vom Fenster aus, infolge welcher ihre Intensität abnimmt wie das reciproke Entfernungsquadrat.

Auch bei anderen Gasen wird es sich bestätigen (18), dass die Durchlässigkeit mit abnehmendem Drucke zunimmt, während die Unterschiede zwischen den verschiedenen Gasen verschwinden.

Wie ausserordentlich stark absorbirend Luft und selbst auch Wasserstoffgas von gewöhnlichem Drucke ist, lehrt Vergleichung der untersten mit den obersten Zeilen der Tabelle: 130 cm Strahllänge im Vacuum und nur 2 cm in Luft, 10 cm in Wasserstoff. Quantitative Schlüsse, welche sich hieran knüpfen, bleiben passender auf eine besondere, der Absorption zu widmende Mittheilung verspart; es sei jedoch gestattet. hier die Beobachtungen einzuschalten, welche eine Voraussetzung solcher Schlüsse erweisen, die nämlich, dass die Strahllängen der Tabelle nicht merkbar beeinflusst sind durch die Anwesenheit der Glaswände des Beobachtungsraumes, dass sie vielmehr auch in vollständig freiem Beobachtungsraume nicht anders erhalten worden wären. Ein Einfluss der Rohrwände ist denkbar aus zwei Gründen. Erstens können die Wände

1) Diese verhältnismässig grosse Unsicherheit liegt nicht im Auffinden der Grenzstellung des Schirmes, sondern sie hat ihren Grund in der auch bei sonst constant gehaltenen Erzeugungsbedingungen noch immer mit dem Zustande des Quecksilberunterbrechers periodisch etwas wechselnden Anfangsintensität der Kathodenstrahlen.

iiger Ausbreitung der Strahlen den Schirm dunkler
assen, als wenn sie nicht vorhanden wären, denn
en einen Theil der krummlinigen Bahnen vom
h dem Schirme ab. Zweitens können die Wände
aber auch aufhellen, durch Reflexion der Kathoden-
Die erste Wirkung ist nur bei höheren Gasdrucken
(vgl. w. u. 18), die zweite müsste sich daher am
den niedrigsten Drucken zeigen. Um über das
ein eines merkbaren Einflusses zu entscheiden,
chen Fenster und Schirm [1]) eine verschiebbare
lechblende Fig. 11 a eingeschaltet, welche, ziemlich
Rohrwand schliessend, eine centrale Oeffnung von
te, also weniger als der halben Rohrweite, frei-
finde sich diese Blende zunächst dicht am Fenster,
unwirksam sein muss, und es sei der Schirm in
einer Grenzstellung gebracht, sodass er eben noch
leuchtet. Schieben wir nun die Blende näher und
en Schirm heran, so schneiden wir mehr und mehr
Bahnen vom Fenster nach dem Schirme ab.
eigt sich vorerst noch keine merkbare Verdunkelung
Erst wenn die Blende mehr als den halben Weg
r zum Schirme zurückgelegt hat, sodass sie nun

daselbst zu erkennen ist), sodass dieser überhaupt nicht reflectiren kann, zugleich aber verhindert sie sämmtliche Strahlen, welche vom nicht beschatteten, gegen das Fenster zu liegenden Theile der Rohrwand reflectirt werden, nach der Mitte des Schirmes zu gelangen; trotzdem erscheint die Mitte desselben nicht verdunkelt, nur der Rand weist den Schatten der Blende auf. Die genannte Voraussetzung ist somit erwiesen. [1])

17. Gase werden durch die Kathodenstrahlen um so weniger erleuchtet, je verdünnter sie sind. — Bei Ausmessung der Strahllängen in Luft und Wasserstoffgas wurde noch Folgendes beobachtet: Das früher (3, 15) beschriebene Leuchten der beiden Gase bei Atmosphärendruck nimmt bei fortschreitender Verdünnung rasch an Helligkeit ab und zugleich an Ausdehnung zu, wie zu erwarten nach unserer Auffassung dieses Leuchtens als einer Folge der Absorption der Strahlen im Gase. Die Längen der durchleuchteten Strecken sind nicht genau angebbar, denn das an sich matte Leuchten nimmt stets vom Fenster aus allmählich ab, doch waren sie vergleichbar mit den Strahllängen (Tab. III). Während das Leuchten des Gases schwächer wird, wird die Glasphosphorescenz des Rohres heller; schon bei etwa 50 mm Druck (Luft wie Wasserstoff) wird das erstere neben der letzteren unmerkbar. Das Innere des Rohres erscheint jetzt dunkel und bleibt es auch, bis der Druck auf etwa 2 mm gesunken ist. Bei dieser Verdünnung fängt das Gas an von neuem zu leuchten, viel heller als vorher und in ganz anderer Weise. Das Licht geht nicht mehr vom Fenster aus, sondern von den zwei Metallklammern, welche das Beobachtungsrohr halten. Zuerst in deren Umgebung, dann, bei weiterer Verdünnung, der ganzen Länge nach ist das Rohr von einer röthlichen (manchmal finde ich „bläulich“ notirt), ziemlich hellen Lichtsäule erfüllt. Leiter in der Nähe des Rohres haben Einfluss auf die Vertheilung dieses Lichtes. Umfasst man

1) Vgl. hier auch den Versuch mit der Stanniol- und Glasröhre (4). Die Unwirksamkeit krummliniger und reflectirter Strahlen ist natürlich in Obigem nur für Grenzstellungen des Schirmes erwiesen, worauf es allein ankam. Das Resultat ist vielleicht auch gar nicht überraschend, denn in Entfernungen vom Fenster, in welchen die Wirkung geradliniger Strahlen schon unmerkbar wird, ist Wirkung von Strahlen, welche durch krummlinige also noch längere Bahnen im Gas oder durch Reflexion geschwächt sind, noch weniger zu erwarten.

Rohr an einer Stelle mit der Hand, so endet die gewöhnlich an dieser Stelle und der übrige Theil bleibt lichtlos. Dies wurde benutzt bei den vor-n, wie bei den noch folgenden Versuchen (16, 18, 20), arauf ankam, den Schirm zur Beobachtung vor chte zu schützen; die Phosphorescenzen an Schirm and werden durch die Hand oder andere Leiter flusst. Dieses Licht bleibt bis zu sehr geringen stehen; dass es im äussersten Vacuum wieder ver-ist oben (12, 13) bemerkt. Dieses Leuchten des t in keiner engeren Beziehung zu den Kathoden-Denn erstens verlischt es nicht nothwendig [1]), wenn nstrahlen vom Beobachtungsraume abgehalten wer-durch Heranschieben des Schirmes an das Fenster, ch einen Magneten am Entladungsrohr. Zweitens t die Lichtsäule stets und vollständig, wenn das gsrohr seiner ganzen Länge nach mit Drahtnetz d, welches die Fensterwand und die Metallkapsel *k k* ührt. Die Phosphorescenz der Glaswand und des sowie auch das Leuchten des Fensters sind dagegen t auch in der Hülle vorhanden, ebenso die magne-enkbarkeit von Strahlen, welche durch ein Dia-

suchen (18) — im wesentlichen dieselben Lichterscheinungen beobachtet, wie in Luft und Wasserstoff.

Als von Kathodenstrahlen erleuchtetes Gas ist auch das negative Glimmlicht in Geissler'schen Röhren aufzufassen.[1]) Zwischen dieser Erscheinung und dem hier beobachteten und der Durchstrahlung zugeschriebenen Leuchten besteht auch Uebereinstimmung insofern, als hier wie dort das Licht bei starker Verdünnung fehlt, bei zunehmendem Drucke erst schwach und ausgedehnt erscheint, dann heller und kleiner wird. Während aber das Glimmlicht im Geissler'schen Rohre schon bei $^1/_2$ mm Druck sehr hell und klein geworden ist, bleibt das Gas in unseren Versuchen selbst bis zu 760 mm Druck noch immer viel dunkler, und doch die durchleuchtete Strecke viel grösser. Dieser Unterschied kann daher nicht auf geringere Intensität der hier benutzten Strahlen zurückgeführt werden; er wird dagegen erklärt sein, sobald sich zeigen lässt, dass man bei höherem Druck Kathodenstrahlen anderer Art erzeugt, welche von Gasen viel stärker absorbirt werden als die hier untersuchten, bei sehr niedrigem Drucke erzeugten Strahlen.

18. Verschiedene Gase sind in sehr verschiedenem Grade trübe Medien; mit grösserer Durchlässigkeit ist stets auch grössere Klarheit verbunden. — Um die Ausbreitungsweise der Kathodenstrahlen in verschiedenen gasförmigen Medien zu studiren, beobachten wir den Verlauf von Strahlenbündeln, welche durch ein Diaphragma abgesondert, auf einem Schirme als Phosphorescenzflecke sich abbilden. Wir benutzen wieder das Beobachtungsrohr Fig. 11. Das Diaphragma lässt nur eine kreisförmige, scharfkantige, centrale Oeffnung von 1,9 mm Durchmesser frei; es gleicht auch im übrigen dem in Fig. 10*a* abgebildeten. Der Schirm ist jetzt unbekleidet; um die Ausmessung der Phosphorescenzflecke zu erleichtern, ist er an der dem Fenster abgewandten Seite, von welcher er beobachtet wird[2]), mit schwarzen Papierstückchen von genau

1) Vgl. z. B. Hertz, Wied. Ann. **19.** p. 807 u. ff. 1883.

2) Beobachtungen von der anderen Seite ergab dasselbe (der Schirm besteht aus Pentadecylparatolylketonpapier). Ein Theil der Versuche wurde auch mit aluminiumbelegten Schirm wiederholt; Aussehen und Grösse der Flecke war durch das eng anliegende einfache Blattaluminium nicht im geringsten verändert. Dies gibt die Sicherheit, dass auch bei unbelegtem Schirme Täuschung durch Licht nicht vorlag.

imensionen und Abständen beklebt, wie es Fig. 11 b
der Fleck ungünstig zur Messung auf diese Scale,
n wir ihn durch Annäherung eines Magneten.
leich die Gelegenheit, festzustellen, dass alle be-
trahlen in der für Kathodenstrahlen charakteri-
se ablenkbar sind. Der aus dem Diaphragma
trahl verläuft unsichtbar im Gase, ganz hohe
enommen, wie nach Vorhergehendem nicht anders
auch die Glaswand bleibt hinter dem Diaphragma
or demselben, bis zum Fenster, leuchtet sie grün.
phosphorescenzfähigen Schirme beobachtet wurde,
ht besser darstellen als es in den Fig. 6 und 12
schehen ist. Jede einzelne Darstellung, z. B.
ist als Schnitt durch die Axe des Strahles und
ungsrohres aufgefasst. *m m* ist die Fensterwand
ster *F* (den Maasstab siehe unten in der Figur),
Rohrwände, *D D* das Diaphragma; *s s* ist je eine
tellung des Schirmes. Die Helligkeitsvertheilung
phorescenzflecken ist nun durch kleine Curven,
dargestellt in der Weise, dass die horizontale
on jedem Schirmpunkte bis zur Curve die daselbst

Er ist ziemlich schlank, die Ausbreitung ist der geradlinigen viel näher, als in atmosphärischer Luft von gleichem Drucke (vgl. 8 und Fig. 3), wo ein eigentlicher Stahl gar nicht zu Stande kam. Dieser Strahl dagegen ist scharf genug, um deutlich die Ablenkung durch den Magneten zu zeigen. Immerhin ist aber auch Wasserstoffgas — welches sich als das klarste Gas zeigen wird — ziemlich trübe, denn die Phosphorescenzflecke sind sämmtlich sehr viel grösser als sie bei geradliniger Ausbreitung höchstens sein könnten. Die äussersten Grenzen geradliniger Ausbreitung, des geometrischen Strahls, sind durch die gestrichelten Linien $x z$ gegeben (hier und bei allen folgenden Strahlen)[1]). Man bemerkt weiter, bei genauerer Betrachtung des ersten Phosphorescenzfleckes, noch ein anderes für trübe Medien charakteristisches Merkmal. Dieser Fleck besteht nämlich, wie die Curve und Fig. 7*a* (Helligkeit in Schwärze) zeigt, aus einem sehr hellen Kerne, umgeben von einem weniger hellen Hofe; der Kern sondert sich noch nicht völlig scharf, aber doch ganz deutlich vom Hofe ab. Eine solche Erscheinung ist bei geradliniger Ausbreitung niemals zu beobachten. Weder zeigte sie sich bei Kathodenstrahlen im vollständigen Vacuum in irgend einer Stellung des Diaphragmas oder Schirmes, noch zeigt sie sich bei Licht. Ersetzen wir das Fenster durch eine gleichgrosse beleuchtete Oeffnung, den phosphorescenzfähigen Schirm durch einen Papierschirm, so erhalten wir mit demselben Diaphragma unter allen Umständen nur mehr oder weniger scharf begrenzte Flecke, in denen sich niemals ein Kern von einem Hofe sondert. Einschieben eines Glastroges mit verdünnter Milch zwischen Fenster und Diaphragma oder zwischen Diaphragma und Schirm liefert dagegen sofort Kerne mit Höfen. Die Kerne sind von gleicher Grösse wie die Lichtflecke ohne Milch, entsprechen also geradlinigen Strahlen, die Höfe diffusen. In Uebereinstimmung hiermit muss die Milch zu diesem Versuche so weit verdünnt

---

1) Diese Linien würden also, über die Diaphragmenränder $x x$ hinaus verlängert, erst sich schneiden und dann die Ränder des Fensters treffen. Wegen Kleinheit des Maassstabes sind sie nicht durch Construction, sondern nach Rechnung eingetragen. Die (nicht eingetragenen) Linien, welche Fenster und Diaphragma verbinden ohne sich zwischen beiden zu schneiden, würden nahezu parallel miteinander verlaufen.

man neben diffusser Helligkeit auch eben schon
er heller Gegenstände durch den Trog sehen kann.
den Kathodenstrahlen im Wasserstoffgas ist der
hosphorescenzfleckes von der Grösse, welche gerad-
reitung entspricht[1]), nur der Hof greift über den
en Strahl ($x\,z$) hinaus. Die diffusen Strahlen machen
nen geringen Bruchtheil der gesammten Strahlen
er Hof ist lichtschwach im Vergleich zum Kerne.
r nun aber den phosphorescenzfähigen Schirm weiter
r weg, so beobachten wir, wie der Kern dunkler,
er wird, so dass alsbald die Grenze zwischen beiden
t (vgl. den zweiten Fleck in Fig. 6, Nr. 1); der Kern
um vom Hofe aufgezehrt. Es werden auf dem länger
Wege durch das trübe Medium immer mehr und
len und um immer grössere Winkel aus der ge-
gelenkt. Infolge dieser fortschreitenden Diffusion
ich der Strahl immer noch mehr (vgl. die weiteren
enzflecke), die Grenzen der Flecke werden sehr un-
bald erscheint des Schirm fast gleichmässig erhellt.
ern wir nun den Druck auf 335 mm (Nr. 2) so
ung insofern ein, als sämmtliche Flecke schmäler,

so dass also in Wasserstoffgas von 88 mm Druck Diffusion längs des 4 cm langen Weges vom Fenster bis zum Schirm noch nicht bemerkbar ist; erst in grösserer Entfernung macht sie sich bemerkbar durch Höfe und dann durch die fächerförmige Ausbreitung des Strahles. Noch klarer wird der Wasserstoff bei 42 mm Druck (Nr. 5). Kerne in den Flecken treten jetzt auch schon in grösseren Entfernungen vom Fenster auf. Die grosse Breite des Strahles scheint jetzt zum grösseren Theile nur mehr durch die geringe Distanz zwischen Diaphragma und Fenster bedingt. Vergrössern wir daher jetzt diese Distanz von 2,5 auf 5 cm, ohne den Druck zu ändern (Nr. 6), so wird der Strahl in der That entsprechend schmäler. Verdünnen wir weiter, bis zu 3 mm (Nr. 7), so unterscheidet sich der Strahl nicht merkbar mehr vom geometrischen Strahle; die gestrichelten Linien fallen in der Figur auf die ausgezogenen und sind deshalb unsichtbar geworden; die Flecke zeigen kaum mehr Höfe. Rücken wir, um die geradlinig gewordene Ausbreitung weiter zu prüfen, das Diaphragma bis zu 10 cm vom Fenster ab (Nr. 8), so wird der Strahl im selben Maasse schmäler wie der geometrische; die Phosphorescenzflecken ändern sich, wie sich Lichtflecken unter gleichen Umständen ändern würden. Bei 0,67 mm Druck endlich (Nr. 9) scheint hauptsächlich nur die vergrösserte Durchlässigkeit sich merkbar zu machen; der Strahl ist länger geworden und die Flecken heller. Bei genauer Betrachtung bemerkt man indessen, dass jetzt sämmtliche Flecke etwas kleiner erscheinen, als geradliniger Ausbreitung entspräche, ganz wie im vollständigen Vacuum und bei Licht beobachtet (13). Das Zusammenfallen der beiden vorigen Strahlen (bei 3 mm Druck, Nr. 7 und 8) mit den geometrischen ist daher als kleines Anzeichen noch vorhandener Trübung zu nehmen.

Auch bei den übrigen Gasen äussert sich Trübung in derselben Weise wie beim Wasserstoffgas, durch Verbreiterung der Strahlen und durch Höfe. Sämmtliche Gase werden mit zunehmender Verdünnung klarer. Bei gleichen Drucken miteinander verglichen zeigt sich Wasserstoff als weitaus das klarste Gas; Stickstoff, Luft und Sauerstoff sind nahezu gleich trübe; Kohlensäure ist trüber, schweflige Säure am trübsten. Das dichtere Gas ist also stets trüber als das weniger dichte und

ntenunterschieden entsprechen grosse Unterschiede
bung, kleinen kleine, wie dies alles an Fig. 12
en soll. Wie man sieht, sind Trübung und Ab-
, 16) unzertrennlich.
12 ist jedem Gase eine Horizontalreihe ange-
velcher der Druck von links nach rechts abnimmt.
n in Wasserstoff (erste Zeile) sind Fig. 6 ent-
er hier verkürzt. Untereinandergesetzt sind Strah-
nahezu gleichem Drucke (und gleicher Diaphrag-
erhalten wurden, und der gemeinsame Druck ist
ahl über jede Vertikalreihe gesetzt, während der
ck jedem Strahle besonders beigeschrieben ist.
Drucke findet man auch die ihm entsprechende
Gases angegeben, bezogen auf Wasserstoff von
ıck und Zimmertemperatur.
) mm Druck (Verticalr. I) lässt nur Wasserstoffgas
lichen Strahl zu Stande kommen. Für die Unter-
trüber Medien, wie es die übrigen Gase hier sind,
utzte Apparat insofern nicht ganz geeignet, als der
t nahe genug an das Diaphragma herangeschoben
nte, daher ist wohl hier zwischen $N_2$, $O_2$ und $CO_2$
leutlicher Unterschied zu bemerken; nur $SO_2$ er-

merken, wo die zarten Höfe der ersten Phosphorescenzflecke etwas über den geometrischen Strahl hinausgreifen, mit welchem der Kathodenstrahl im übrigen zusammenfällt.

Alle graphisch nicht wiedergegebenen Beobachtungen bestätigen nur das schon Gesagte. Insbesondere sind die Strahlen in atmosphärischer Luft nur sehr wenig oder gar nicht verschieden von denen in Sauerstoff und Stickstoff von gleichem Drucke, wie nach der geringen Verschiedenheit der letzteren beiden nicht anders zu erwarten. Ein Verzeichniss sämmtlicher vollständig beobachteter und gezeichneter Strahlen findet man in Tab. IV; die hierzu ausgewählten Diaphragmenstellungen (also auch die der Fig. 6 und 12) waren die charakteristischsten. Ist das Diaphragma näher ans Fenster geschoben, so verlieren die Strahlen schon infolge der geometrischen Verhältnisse an Schärfe, ist es weiter davon entfernt, so verlieren sie infolge der Absorption an Intensität und Länge; die wesentlichen Unterschiede zwischen den verschiedenen Medien bleiben indessen, wenn auch weniger deutlich, stets bemerkbar. Sämmtliche Gase waren sorgfältig bereitet, gewaschen und getrocknet; beim Uebergange von einem Gase zum anderen wurde der Beobachtungsraum vorher ausgepumpt, mit dem neuen Gase gefüllt, wieder ausgepumpt und wieder gefüllt. $H_2$ und $CO_2$ waren direct aus den Entwickelungsapparaten, $O_2$ und $N_2$ aus einem Gasometer entnommen, die $SO_2$ vom Boden eines sehr grossen, verhältnissmässig engen Glascylinders, aus welchem sie die Luft durch ihre Schwere verdrängt hatte.

Dass die Ausbreitung hinter dem Diaphragma im Wesentlichen wirklich auf den Raum beschränkt ist, den wir als Strahl bezeichnet und in den Figuren dargestellt haben, liess sich durch Einschalten der Blende Fig. 11a zwischen Diaphragma und Schirm nachweisen. Die Phosphorenzflecke werden dabei nur dann geändert (am Rande verdunkelt) wenn die Blende in den als Strahl bezeichneten Raum hineingreift. Zwischen Fenster und Diaphragma eingeschaltet, hat die Blende in keiner Stellung Einfluss auf die Phosphorescenzflecke. Solche Versuche wurden in Luft von verschiedenem Drucke ausgeführt.

19. Die Trübung ist allein durch die Dichte des gasförmigen Mediums bestimmt; verschiedene Gase werden gleich

sie durch Druckänderung auf gleiche Dichte ge-
n. — Es konnte oben, bei Vergleichung der Strah-
iedenen Gasen überraschen, dass kein einziges Gas
besondere, charakteristische Eigenthümlichkeiten
schiedene Gase waren nicht mehr verschieden als
selbe Gas bei verschiedenem Drucke. Trifft dies
u, dann muss für jedes Gas ein Druck zu finden
lchem die Ausbreitung in dem Gase genau die-
in einem beliebigen anderen Gase bei gegebenem
rdünnen wir z. B. schwefelige Säure nur weit
ss sie genau denselben Strahl liefern wie Wasser-
wöhnlichem Drucke. Es müssten sich, allgemein,
beobachteten Strahlen in eine einzige Reihe ordnen
trübsten bis zum klarsten, als wären sie alle in
mselben Gase, nur bei verschiedenen Drucken beob-
s ist nun in der That vollkommen ausführbar.
liebige Strahlen leicht und genau vergleichen zu
te ich jeden einzeln sorgfältig auf einen Streifen
apier copirt, und diese Streifen liessen sich ohne
ordnen wie verlangt, so also, dass sämmtliche
e Phosphorescenzflecke bei jedem folgenden Strahle
schärfer begrenzt sind als beim vorhergehenden.

bestimmende Eigenschaft eines gasförmigen Mediums irgend welcher Art ist also dessen Dichte. Mit anderen Worten: gleiche Massen bringen stets gleiche Trübung bevor.

Tabelle IV.

1. Diaphragma 2,5 cm vom Fenster

| Gas | Druck | Dichte |
|---|---|---|
| | mm | ($H_2$ 760 mm = 1) |
| Luft | 385 | 7,3 |
| $SO_2$ | 180 | 7,6 |
| $CO_2$ | 180 | 5,2 |
| $O_2$ | 180 | 3,8 |
| $N_2$ | 180 | 3,3 |
| $SO_2$ | 86 | 3,6 |
| $SO_2$ | 42,0 | 1,8 |
| $CO_2$ | 39,2 | 1,2 |
| $H_2$ | 754 | 1,0 |
| $O_2$ | 40,0 | 0,87 |
| $N_2$ | 41,6 | 0,78 |
| Luft | 40,0 | 0,76 |
| $H_2$ | 335 | 0,44 |
| $SO_2$ | 9,0 | 0,38 |
| $CO_2$ | 10,2 | 0,30 |
| $H_2$ | 167 | 0,22 |
| Luft | 10,2 | 0,19 |
| $H_2$ | 88 | 0,12 |
| $H_2$ | 42,2 | 0,056 |

2. Diaphragma 5 cm vom Fenster

| Gas | Druck | Dichte |
|---|---|---|
| | mm | ($H_2$ 760 mm = 1) |
| $SO_2$ | 3,8 | 0,16 |
| $CO_2$ | 3,2 | 0,093 |
| $O_2$ | 3,3 | 0,070 |
| $H_2$ | 42,2 | 0,056 |
| Luft | 2,9 | 0,055 |
| $N_2$ | 3,0 | 0,055 |
| $H_2$ | 3,3 | 0,0044 |

3. Diaphragma 10 cm vom Fenster

| Gas | Druck | Dichte |
|---|---|---|
| | mm | ($H_2$ 760 mm = 1) |
| $CO_2$ | 0,50 | 0,015 |
| $SO_2$ | 0,50 | 0,021 |
| $H_2$ | 3,3 | 0,0044 |
| $O_2$ | 0,65 | 0,014 |
| $N_2$ | 0,45 | 0,0085 |
| $H_2$ | 0,67 | 0,00086 |

20. Kathodenstrahlen verschiedener Art verlaufen in verschiedenem Grade diffus. — Wir haben bisher stets die Erzeugungsbedingungen möglichst constant gehalten (15), also nur Kathodenstrahlen einer einzigen, bestimmten Art untersucht. So war insbesondere der Druck im Entladungsrohre in den vorbeschriebenen Strahlversuchen stets von solcher Grösse, dass zwischen den auf 2,8 cm Abstand gestellten Kugeln *B* Fig. 1 ab und zu Funken übersprangen. Verringern wir nun den Druck im Entladungsrohre, während das Medium im Beobachtungsraume ungeändert bleibt, so haben wir zunächst zunehmende Intensität der Strahlen zu erwarten (2), also Hellerwerden der Phosphorescenzflecke. Vergrösserte sich dabei gleichzeitig ihr Durchmesser, so dürfte dies bei ihrer verwaschenen Begrenzung nicht überraschen; die Vergrösserung könnte nur scheinbar sein. Es tritt aber das Gegentheil ein.

e Helligkeit der Flecke im Centrum stark zunimmt, m Rande ab, die Flecke ziehen sich an Umfang und werden deutlich schärfer. Vergrössern wir len Gasdruck im Entladungsrohre, so werden die nur dunkler, sondern auch viel grösser und verwar Kern und Hof vorhanden, so können diese ändig ineinander verschwimmen. Diese Erscheilen häufig beobachtet, während bei den vorherersuchen (18) das Vacuum im Entladungsrohre tige Höhe gebracht wurde. Mit besonders darauf Aufmerksamkeit habe ich sie verfolgt in Luft von ck, in Wasserstoff von 167 mm und in Kohlen-9,2 mm Druck, wobei die Funkenlänge (*B*, Fig. 1) erdünnung im Entladungsrohre bemisst, zwischen variirt wurde.

hliessen, dass Kathodenstrahlen, welche bei ver-Gasdrucken erzeugt sind, die Eigenschaft diffuser in Gasen in verschiedenem Grade besitzen. Bei Verdünnung erzeugte Strahlen verlaufen diffuser rer Verdünnung erzeugte. Dass es verschiedene athodenstrahlen gibt, „deren Eigenschaften in einehen, welche den Farben des Lichtes entsprechen

ist dagegen das Verhalten selbst elementarer Gase das nicht-homogener Medien; es scheint hier schon jedes einzelne Molecül als gesondertes Hinderniss aufzutreten. Gasmolecüle trüben den Aether, und es ist sehr bemerkenswerth, dass hierbei keine anderen Eigenschaften der Molecüle in Betracht kommen, als allein nur ihre Masse. Die Gesammtmasse der in der Volumeneinheit vorhandenen Molecüle ist bestimmend für die Trübung des Mediums. Werden die Gasmolecüle durch grobe suspendirte Theilchen ersetzt, die Kathodenstrahlen durch Licht, so gelangt man zu gleichen Erscheinungen, doch ist dann das Verhalten des Mediums schwerlich mehr durch eine einzige und so einfache Angabe bestimmt.

Bonn, Physik. Inst. d. Univ, December 1893.

---

## orie der magnetischen und electrischen einungen; von *Hermann Ebert.*

### 1. Einleitung.

ie Arbeiten von H. Hertz und E. Cohn ist die Electrodynamik von überflüssigen Bestandtheilen en Begriffen") gesäubert worden, und das ganze Erfahrungsthatsachen auf dem Gebiete der magne- tromagnetischen und electrischen Erscheinungen teme von sechs partiellen Differentialgleichungen ür die ruhenden und von ebensovielen Gleichungen gten Medien zusammengefasst worden. [1])

sich, ob wir hiermit die Entwickelung der Theorie Erscheinungsgebiete als abgeschlossen betrachten Hertz neigte der Ansicht zu, es genüge, das tem von zwölf partiellen Differentialgleichungen zu stellen; die Theorie hätte dann nur die Auf- esen Gleichungen die Einzelerscheinungen abzu- der Erfahrung zu prüfen. Dass dieser Stand-

Hertz und Cohn, da sie dort zur Definition jener Vectorgrössen nöthig sind, welche als „electrische“ bezw. „magnetische“ Kraft eingeführt werden. [1]) Eine weitere Frage ist dann, ob jenes System von zwölf Differentialgleichungen auch wirklich der physikalisch „einfachste“ Ausdruck für jene Vorgänge bildet, welche sich dort abspielen, wo sich magnetische und electrische Kraftlinien durch den Raum ausspannen. Endlich verlangen methodische Rücksichten eine „anschaulichere“ Begründung der Theorie der electrischen Erscheinungen.

Bei Versuchen in dieser Richtung weiter zu gehen, hat man entweder die Maxwell'schen Gleichungen, oder ihre abgeklärte Form, die Hertz'schen Gleichungen auf einfache Bewegungs- und Spannungsvorgänge im Aether zurückgeführt. Auffallend ist zunächst, dass überhaupt mehrere mechanische Interpretationen, die oft von entgegengesetzten Annahmen ausgehen, möglich sind. Das Problem ist also ein vieldeutiges. H. Poincaré wies darauf hin [2]), dass dies in der Vieldeutigkeit der Lösung begründet liegt, welche die partielle Differentialgleichung:

$$f' \equiv \sum_i \frac{\partial f}{\partial p_i} q_i$$

zulässt, wenn wir in der von Helmholtz'schen Bezeichnungsweise mit $p_i$ die allgemeinen Parameter des Problems, mit $q_i = p_i'$ ihre Aenderungsgeschwindigkeiten und durch die Accentuirung Ableitungen nach der Zeit darstellen. Sucht man die infinitesimalen Transformationen nach der Bezeichnung von Sophus Lie auf, welche diese Differentialgleichung unter den näheren hier vorliegenden Verhältnissen gestattet, so scheint die gruppentheoretische Behandlung der Gleichung auch im vorliegenden Falle wichtige Anhaltspunkte über die Besonderheiten des Lösungensystems, welches speciell den electrischen Erscheinungen entspricht, zu gewähren. [3])

Unter den möglichen Lösungen verdient von vornherein

1) Vgl. auch L. Boltzmann, Vorles. über Maxwell's Theorie der Electricität und des Lichtes. II. Theil p. 13 ff. J. A. Barth. 1893.

2) H. Poincaré, Electricité et Optique. p. IX ff. Paris. 1890.

3) Eine derartige systematische Behandlung, bei der auch zahlreiche Einzelprobleme sowie gewisse mathematische Entwickelungen, die hier nicht Platz finden konnten, eingehender behandelt werden sollee, gedenke ich demnächst in einer besonderen Schrift zu geben; daselbst

e den Vorzug, wenn sie zugleich alle Erschei-
urfsfrei erklärt. Dies ist bei den vorhandenen
h nicht vollkommen der Fall, jede stösst auf ge-
rigkeiten, welche die Autoren meist selbst zu-
)ie Beobachtungsthatsachen selbst weisen aber,
int, unzweideutig auf einen Weg hin, der zu einer
ichen Lösung führt:
wir tiefer in die Vorgänge eindringen, welche den
ischen Gleichungen zu Grunde liegen, so muss
n, dass die *magnetischen* Erscheinungen auf wirbel-
zurücklaufende, oder allgemeiner auf cyklische Be-
von Helmholtz'schen Sinne zurückzuführen sind.
ell suchte, nachdem er die Faraday'schen Vorstel-
lbstständig im Raum bestehenden und fortschreiten-
n in eine mathematische Form gebracht hatte, die
Grundlage jener Zustände aufzufinden. Aus der
ss in der Umgebung der Magnetkraftlinien Wirbel-
stattfinden, erklärte er alle Erscheinungen des
und Electromagnetismus ohne weitere Hypothese.[1])
hm der galvanische Strom zunächst nur eine be-
n eines Magnetkraftliniensystems.

scheinungen zu geben. Dieselbe setzt bei dem Träger der Erscheinungen nur die Möglichkeit in sich zurücklaufender, „cyklischer Bewegungen“ voraus; sie unterscheidet sich von der von Hrn. L. Boltzmann [1]) im ersten Theile seines Buches über die Maxwell'sche Theorie gegebenen wesentlich. Wir leiten aus ihr die Grundgleichungen der Electrodynamik sowohl für isotrope wie anisotrope, nichtleitende wie leitende, homogene wie inhomogene, ruhende wie bewegte Körper ab.

Auch die Erscheinungen der Dispersion und Absorption können ohne weiteres in das System eingereiht werden.

Durch Modelle kann diese Theorie in einfacher Weise der Anschauung zugänglich gemacht werden.

### 2. Grundlagen der Theorie.

Dass den magnetischen Erscheinungen etwas zu Grunde liegt, was kinematisch als ein System in sich zurücklaufender Bewegungen aufzufassen ist, setzte schon Ampère voraus. Später zeigte Sir W. Thomson, dass die electromagnetische Drehung der Polarisationsebene des Lichtes nur so gedeutet werden kann, dass zu den undulatorischen Zustandsänderungen des Aethers längs des polarisirten Lichtstrahles noch rotatorische in sich zurücklaufende Bewegungen längs der magnetischen Kraftlinien, diese als Axen benutzend, in dem magnetischen Felde hinzutreten, Betrachtungen, welche unabhängig von dem Sinne, in dem die Drehung thatsächlich erfolgt (ob mit oder gegen den Strom), durchgeführt werden können. [2]) In der That legen auch alle Theorien, welche dieses Phänomen, so wie das ihm verwandte Kerr'sche Phänomen zu erklären suchen, diese Annahme zu Grunde.

Bei weitem die wichtigsten wie mir scheint noch nicht genügend betonten Argumente für das Vorhandensein solcher in sich zurücklaufender elementarer Bewegungen im magnetischen Felde, hat aber Hr. v. Helmholtz gegeben in seinen Abhandlungen über die allgemeine Theorie der kinematischen Systeme überhaupt, welche solche in sich zurücklaufende Bewegungen enthalten, — „cyklischer Systeme“ — (Statik mono-

1) L. Boltzmann, Vorlesungen über Maxwell's Theorie der Electricität und des Lichtes. Leipzig. J. A. Barth. I. Theil. 1891.

2) Vgl. Maxwell, Treatise 2. Cap. 21. u. 22. §§. 806—845.

ysteme)[1]) und in seinen Abhandlungen über die
Bedeutung des Principes der kleinsten Wirkung[2]);
sehr allgemeine Eigenschaften der electromag-
rscheinungen abgeleitet. Wir entnehmen diesen
n das folgende, für uns grundlegende Ergebniss:
n, wo an gewissen Coordinaten angreifende Kräfte
ch Null sind, kann man die entsprechenden Co-
nz aus dem Problem eliminiren, die Bewegungs-
lassen sich zwar auf die gewöhnliche Gestalt
r die kinetische Energie ist nicht mehr wie sonst
ne Funktion II. Grades der (cyklischen) Ge-
ten, sondern enthält im Allgemeinen auch andere,
Potenzen derselben. Behält man alle Coordinaten
so nennt v. Helmholtz das System ein „voll-
bei ihm hat die kinetische Energie die Form eines
II. Grades in den Geschwindigkeiten; nimmt man
mination vor, so erhält man das „unvollständige
stem".
spiel dieser Art bietet ein in einer Cardanischen
um seine Axe sich drehender Rotationskörper.[3])
der Körper sehr rasch, so sehen wir nichts von

also „cyklischen“ Bewegungen, unserer Anschauung noch weniger zugänglich, wie in dem Beispiel des rasch rotierenden Kreisels, aber so wie wir z. B. mit einem Leiter eine Ortsveränderung in dem Magnetfelde vornehmen, bemerken wir das Auftreten einer stromanregenden sogenannten „electromotorischen“ Kraft. Längs der Magnetkraftlinien finden also solche verborgene in sich zurücklaufende Bewegungen statt.

In der That hat v. Helmholtz durch genau dieselben allgemeinen Schlüsse das electrodynamische Inductionsgesetz aus den Bewegungsgleichungen hergeleitet, durch die sich die Beziehungen zwischen Winkeländerungen und den entsprechenden Kräften am Kreisel ergeben. Ja v. Helmholtz gibt an (p. 142 a. a. O.), dass es geradezu die hier in Betracht kommenden Untersuchungen über die Form des kinetischen Potentiales, welches Maxwell's Theorie der Electrodynamik fordert, waren, die ihm die Anregung zu den späteren, sehr allgemeinen und tief in die Natur der hier vorliegenden Erscheinungen eindringenden Untersuchungen gaben.

Anknüpfend an diese Ergebnisse von H. v. Helmholtz können wir als bewiesen betrachten, dass überall, wo magnetische Kraftlinien sich im Raume spannen, eine uns freilich zunächst „verborgene Bewegung“ vor sich geht, eine Bewegung von der wir aber wissen, dass es eine cyklische, d. h. in sich zurücklaufende kreiselähnliche oder wirbelartige Bewegung ist.

Bezeichnen wir nun die Componenten desjenigen Vectors, welcher in jedem Punkte des Raumes die magnetische Kraft angiebt, mit $L$, $M$, $N$, die Componenten der cyklischen Geschwindigkeit des daselbst vorhandenen Monocykels, welcher dieser äquivalent ist, mit $\xi'$, $\eta'$, $\zeta'$ (Accentuirungen sollen im Folgenden immer Ableitungen nach der Zeit bedeuten), so haben wir zu setzen:

$$(1) \qquad L = k \,.\, \xi', \quad M = k \,.\, \eta', \quad N = k \,.\, \zeta'.$$

Hier ist also

$$\xi' = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial w}{\partial y} - \frac{\partial v}{\partial z}\right), \quad \eta' = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial u}{\partial z} - \frac{\partial w}{\partial x}\right),$$

$$\zeta' = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial v}{\partial x} - \frac{\partial u}{\partial y}\right),$$

$w$ die rechtwinkeligen Geschwindigkeitscomponenten eine „*innere* Constante des Aethers“ im Hertz’schen

nnte scheinen, als ob wir hier zwei speciellere An- nführten, welche die Allgemeinheit unserer Be- n beeinträchtigen. Erstens könnte es den Anschein als ob die Einführung der Constanten $k$ ein näheres uf die zu Grunde liegenden Processe nöthig mache; aber später zeigen, dass sie explicite gar keine den electrischen Erscheinungen spielt, sondern mit ren, später einzuführenden ähnlichen Hülfsconstan- zu der Hertz’schen Constanten $A$ (reciproke Licht- gkeit) vereinigt, der dann ein ganz bestimmter her Sinn zukommt. Aus dieser kann man dann gewisse Schlüsse über die speciellere Natur der zu genden Vorgänge ableiten. Zweitens könnte es erscheinen, dass wir die $L$, $M$, $N$ den $\xi'$, $\eta'$, $\zeta'$ l setzen. Dies rechtfertigt aber die Erfahrung. , dass wir die Energie des in magnetischer Spannung n Mediums pro Volumeneinheit

$$T = \frac{\mu}{8\pi} (L^2 + M^2 + N^2)$$

$X$, $Y$, $Z$, die wir electrische Kraft nennen, gleich ist der augenblicklichen räumlichen Vertheilung der magnetischen Kräfte $L$, $M$, $N$ in der Umgebung. Diese Thatsache findet in dem Hertz'schen Gleichungssystem (wir wollen es kurz „das Erste" nennen):

$$\text{(I)} \quad \left\{ \begin{aligned} A\varepsilon\frac{dX}{dt} &= \frac{\partial M}{\partial z} - \frac{\partial N}{\partial y} \\ A\varepsilon\frac{dY}{dt} &= \frac{\partial N}{\partial x} - \frac{\partial L}{\partial z} \\ A\varepsilon\frac{dZ}{dt} &= \frac{\partial L}{\partial y} - \frac{\partial M}{\partial x} \end{aligned} \right.$$

ihren Ausdruck.[1]) Setzen wir hier für $L$, $M$, $N$ die Werthe aus (1) ein und integriren wir nach der Zeit, so ergibt sich, dass wir die $X$, $Y$, $Z$, Ausdrücken wie $\partial\eta/\partial z - \partial\zeta/\partial y$ etc. proportional zu setzen haben. (Der von der Zeit unabhängigen Integrationsconstanten kann man immer den speciellen Werth Null ertheilen).

Wir schreiben also:

$$(3)\quad X = \frac{l}{\varepsilon}\left(\frac{\partial\eta}{\partial z} - \frac{\partial\zeta}{\partial y}\right), \quad Y = \frac{l}{\varepsilon}\left(\frac{\partial\zeta}{\partial x} - \frac{\partial\xi}{\partial z}\right), \quad Z = \frac{l}{\varepsilon}\left(\frac{\partial\xi}{\partial y} - \frac{\partial\eta}{\partial x}\right),$$

wo $l$ eine Hülfsconstante ist, für die dasselbe gilt wie oben für $k$. Wie man sieht, folgen diese Werthe für die $X$, $Y$, $Z$ völlig eindeutig aus unserer Grundannahme; sie sind abhängig von den cyklischen Coordinaten selbst. Leider fehlt es an einem einfachen Ausdrucke für eine derartige Form der Abhängigkeit. (In der Sprache der Quaternionen würde man sagen, der Vector der electrischen Kraft $iX + jY + kZ$, ist gleich dem vectoriellen Bestandtheile des Operators

$$\nabla = i\frac{\partial}{\partial x} + j\frac{\partial}{\partial y} + k\frac{\partial}{\partial z},$$

wenn man ihn auf den Vector der cyklischen (Dreh-)Bewegung $\int(i\xi' + j\eta' + k\zeta')\,dt$ wirken lässt; diese Aussage ist äquivalent damit, dass man sagt, das Linienintegral längs einer geschlossenen Curve des einen Vectors ist gleich dem Flächenintegrale des anderen [$\int\int$ Vectorprojection auf die Normale mal Flächenelement], welche die Curve zur alleinigen und vollständigen Begrenzung hat, oder gleich dem Vectoren-

---

1) H. Hertz, I. p. 584. Gleich. (4 b) (Untersuch. p. 215).

die Fläche). Ol. Heaviside hat hierfür die Be-
url" eingeführt[1]), welchen auch wir beibehalten
sagen also, der Vector der electrischen Kraft ist
„curl" der cyklischen Bewegung. Mechanisch
die electrische Kraft uns vorstellen können als
die im Aether auftreten in Folge örtlicher Ver-
n der Verdrehungen, welche die einzelnen be-
Elemente gegeneinander erfahren haben, wie dies
Cullagh'schen Lichttheorie und bei dem quasi-
ether Sir William Thomson's angenommen ist.[2])
Energie dieser „electrischen Spannungskräfte"
rfahrungsgemäss bekanntlich zu schreiben:

$$\Phi = \frac{\varepsilon}{8\pi}(X^2 + Y^2 + Z^2);$$

de bei der genannten mechanischen Interpretation
Natur sein. Setzen wir die Werthe aus (3) ein, so

$$\frac{l}{\varepsilon}\left(\frac{\partial\eta}{\partial z} - \frac{\partial\zeta}{\partial y}\right)^2 + \frac{l}{\varepsilon}\left(\frac{\partial\zeta}{\partial x} - \frac{\partial\xi}{\partial z}\right)^2 + \frac{l}{\varepsilon}\left(\frac{\partial\xi}{\partial y} - \frac{\partial\eta}{\partial x}\right)^2\Bigg].$$

$\Phi$ ist also von den cyklischen Variablen selbst abhängig.[1])

Die Gleichungen (1) bis (4) genügen vollständig, um alle Gleichungen der Electrodymanik für die Nichtleiter abzuleiten.

Bei der Aufstellung der Gleichung für die Leiter ist noch folgendes zu beachten. Wir haben bisher vorausgesetzt, dass die cyklischen Bewegungen im Aether keinen Energieverlust erleiden; wir wissen aber, dass es Körper gibt, in denen solche Verluste eintreten; bei elastisch gekoppelten Monocykeln, wie sie unserem Falle entsprechen, findet diese Erscheinung in einem theilweisen Abgleiten der gegeneinander gedrehten Elemente und damit verbundene Wärmeentwickelung ihren mechanischen Ausdruck. In dem Hertz'schen Gleichungssysteme wird diesem Umstande Rechnung durch Hinzufügen der Glieder $-4\pi\lambda AX$, $-4\pi\lambda AY$, $-4\pi\lambda AZ$ auf den rechten Seiten der Gleichungen (I) ($\lambda$: „Leitvermögen") getragen.[2]) Hertz gelangt hierzu, indem er annimmt, dass die zeitlichen Verluste, welche in den Werthen des electrischen Vectors infolge der Leitung eintreten, dem Werthe des Vectors selbst proportional sind. In unserem Falle entspricht der „curl" der cyklischen Coordinaten diesem Vector, wir haben also das Gleiche für diesen anzunehmen und damit die für die Nichtleiter erhaltenen Gleichungen auch auf die Leiter dadurch auszudehnen, dass wir analoge Glieder hinzufügen.

Wir gelangen so zu den Gleichungen für die Leiter auch ohne eine bestimmte Annahme über den hierbei stattfindenden Process der Energieverwandlung einzuführen. Weiter unten (p. 296) sollen einige speciellere Vorstellungen über die mechanische Grundlage der electrischen Leitungsvorgänge gegeben werden.

---

1) Die cyklischen Variablen selbst fehlen in dem Ausdrucke der Energie und damit in dem des kinetischen Potentiales $H = \Phi - T$ (freie Energie) wie bei den v. Helmholtz'schen Monocykeln; dagegen treten hier Ableitungen der cyklischen Variablen nach den Orten auf, was bei den Cykeln der Mechanik „elastisch gekoppelten Monocykeln" entspricht, wie leicht allgemeiner nachzuweisen ist.

2) H. Hertz, I. p. 586 (Untersuch. p. 217).

**g der Grundgleichungen für ruhende isotrop**

wir nach den Gleichungen (3)

$$X = \frac{l}{\varepsilon}\left(\frac{\partial \eta}{\partial z} - \frac{\partial \zeta}{\partial y}\right) \text{ etc.}$$

erhalten wir durch Differentiiren nach der

$$\varepsilon \frac{d X}{d t} = l\left(\frac{\partial \eta'}{\partial z} - \frac{\partial \zeta'}{\partial y}\right),$$

wir hier für $\eta'$, $\zeta'$ die Werthe aus (1) ein

$$\frac{k}{l} \frac{d X}{d t} = \frac{\partial M}{\partial z} - \frac{\partial N}{\partial y};$$

wir für $k/l$ den Werth $A$, so erhalten
z'sche System:

$$A \varepsilon \frac{d X}{d t} = \frac{\partial M}{\partial z} - \frac{\partial N}{\partial y} \text{ etc.}$$

e Nichtleiter.[1]) Bei Leitern treten nach
lieder $- 4 \pi \lambda . A X$ etc. hinzu, sodass wir

$$A \varepsilon \frac{d X}{d t} = \frac{\partial M}{\partial z} - \frac{\partial N}{\partial y} - 4 \pi \lambda A X \text{ etc.}$$

Hertz'sche System für isotrope Leiter.[2])

$$0 = \int_{t_0}^{t_1} d\,t \left( \iiint_{-\infty}^{+\infty} \left\{ \frac{\mu k^2}{4\pi} [\xi' . \delta \xi' + \eta' . \delta \eta' + \zeta' . \delta \zeta'] \right. \right.$$

$$- \frac{l^2}{4\pi} \left[ \frac{l}{\varepsilon} \left( \frac{\partial \eta}{\partial z} - \frac{\partial \zeta}{\partial y} \right) \left( \frac{\partial \delta \eta}{\partial z} - \frac{\partial \delta \zeta}{\partial y} \right) + \frac{l}{\varepsilon} \left( \frac{\partial \zeta}{\partial x} - \frac{\partial \xi}{\partial z} \right) \left( \frac{\partial \delta \zeta}{\partial x} \right. \right.$$

$$\left. \left. \left. - \frac{\partial \delta \xi}{\partial z} \right) + \frac{l}{\varepsilon} \left( \frac{\partial \xi}{\partial y} - \frac{\partial \eta}{\partial x} \right) \left( \frac{\partial \delta \xi}{\partial y} - \frac{\partial \delta \eta}{\partial x} \right) \right] \right\} d\tau,$$

wo wir uns das Raumintegral so weit erstreckt denken, dass an den Grenzen die Geschwindigkeiten und Drehungen gleich Null sind; bei dazwischen liegenden Unstetigkeitsflächen wenden wir den „v. Helmholtz'schen Kunstgriff" an, d. h. wir nehmen an, dass sich unsere Functionen $\xi$, $\eta$, $\zeta$, $\xi'$, $\eta'$, $\zeta'$ zwar in ihnen sehr rasch von Ort zu Ort ändern, aber doch noch stetig („Princip der Continuität der Uebergänge").[1] Dann können wir bei den partiellen Integrationen der nach den Coordinaten differentirten Variationen, durch die wir die vorige Gleichung umformen, die Flächenintegrale gleich Null setzen; die gleichzeitige partielle Ausführung des Zeitintegrals im ersten Theile

$$\left( \delta \xi' = \delta \frac{d\,\xi}{d\,t} = \frac{d\,\delta\,\xi}{d\,t} \right)$$

und der Uebergang zu den Zeitelementen führt zu

$$\frac{\mu k^2}{4\pi} . \xi' = \frac{l^2}{4\pi} \left[ \frac{\partial}{\partial y} \frac{l}{\varepsilon} \left( \frac{\partial \xi}{\partial y} - \frac{\partial \eta}{\partial x} \right) - \frac{\partial}{\partial z} \frac{l}{\varepsilon} \left( \frac{\partial \zeta}{\partial x} - \frac{\partial \xi}{\partial z} \right) \right] \text{ etc.}$$

wenn man die in dieselbe Variation multiplicirten Glieder gleich Null setzt. Nach (1) und (3) folgt aber hieraus:

$$\frac{\mu k}{l} . \frac{d\,L}{d\,t} = \frac{\partial Z}{\partial y} - \frac{\partial Y}{\partial z},$$

oder da oben $k / l = A$ gesetzt wurde:

$$\text{(II)} \qquad A \mu \frac{d\,L}{d\,t} = \frac{\partial Z}{\partial y} - \frac{\partial Y}{\partial z} \text{ etc.}$$

das zweite Hertz'sche System, welches in gleicher Weise für Nichtleiter, wie für Leiter gilt.[2]

---

1) L. Boltzmann. Vorlesungen, II. Theil. p. 9.

2) H. Hertz, I. p. 584. Gleich. (4a) u. p, 587. Gleich. (6a) (Untersuch. p. 215 u. 219).

stante $A$ ist wieder eine „innere Constante des
l. oben p. 274). Differentirt man eines der bei-
chen Systeme nach der Zeit und substituirt man
e Zeitableitungen die Werthe aus dem anderen
erkennt man, dass $A$ die reciproke Geschwindig-
der sich periodische Zustandsänderungen durch
ther ($\varepsilon = 1$, $\mu = 1$) fortpflanzen, denn man wird
nnten Wellengleichungen geführt.
fach ergiebt sich die Erweiterung, welche die
Gleichungen zu erfahren haben, wenn sie auch die
und Absorptionserscheinungen mit umfassen sollen:
rer Auffassung werden die Zustandsänderungen
kte bestimmt durch die Zustände in der Nach-
ie Uebertragung kann aber nicht mit unendlicher
eit erfolgen. Erfolgen daher die Zustandsände-
ectromagnetischen Felde sehr rasch wie bei dem
uss die Zeit in Betracht kommen, welche nöthig
ch ein Bewegungszustand von einem Punkte auf
überträgt. Sind $\xi$, $\eta$, $\zeta$ die Werthe der cyklischen
Drehungen) in der Umgebung eines Punktes, so
ie Grössen:

[redacted]

Von diesen Gleichungen hat P. Drude, welcher sie hypothetisch dem Hertz'schen Gleichungssystem einfügte, bereits nachgewiesen, dass sie zusammen mit dem zweiten Hertz'schen System p. 279 vollkommen alle Dispersionserscheinungen darstellen, und dass auch die zugehörigen Grenzbedingungen mit dem Energieprincip verträglich sind. [1])

### 4. Ableitung der Grundgleichungen für ruhende anisotrope Medien.

Gehen wir zu anisotropen Medien über, so haben wir wieder die magnetischen Kräfte proportional den Geschwindigkeiten eventuell vorhandener cyklischer Bewegungen $\xi, \eta, \zeta$ zu setzen:

$$(5) \qquad L = r\,\xi' \qquad M = r\,\eta' \qquad N = r\,\zeta'$$

($r$ eine Hilfsconstante). Die Wirkung dieser cyklischen Bewegungen kommt aber nicht unmittelbar in den Erscheinungen zum Ausdruck, sie wird modificirt durch die Anisotropie des Mediums. Was wir beobachten, sind die magnetischen Polarisationen, deren Componenten lineare Functionen der drei Componenten der von den cyklischen Bewegungen ausgehenden magnetischen Kräften sind. Wir finden, dass die Beziehungen der beiden Vectorengrössen der Kraft und der Polarisation durch sechs Grössen, die bei inhomogenen Körpern noch Functionen des Ortes sind, vollständig dadurch bestimmt sind, dass die Componenten der magnetischen Polarisation $\mathfrak{L}$, $\mathfrak{M}$, $\mathfrak{N}$ an die der Kraft gebunden sind durch die Gleichungen: [2])

$$(6) \left\{ \begin{aligned} \mathfrak{L} &= \mu_{11} L + \mu_{12} M + \mu_{13} N = \mu_{11} r\,\xi' + \mu_{12} r\,\eta' + \mu_{13} r\,\zeta' \\ \mathfrak{M} &= \mu_{21} L + \mu_{22} M + \mu_{23} N = \mu_{21} r\,\xi' + \mu_{22} r\,\eta' + \mu_{23} r\,\zeta' \\ \mathfrak{N} &= \mu_{31} L + \mu_{32} M + \mu_{33} N = \mu_{31} r\,\xi' + \mu_{32} r\,\eta' + \mu_{33} r\,\zeta' \end{aligned} \right.$$

wo $\mu_{23} = \mu_{32}$, $\mu_{31} = \mu_{13}$, $\mu_{12} = \mu_{21}$ ist.

Die kinetische Energie hat hier den Werth:

$$T = \frac{1}{8\pi} (\mathfrak{L}\,L + \mathfrak{M}\,M + \mathfrak{N}\,N),$$

oder:

---

1) P. Drude, Nachr., Gött. Ges. d. Wissensch. p. 366. 1892.

2) H. Hertz, I. p. 592, Formel 9, c (Untersuch. p. 224).

$$\frac{r'^2}{8\pi}(\mu_{11}\xi'^2+\mu_{22}\eta'^2+\mu_{33}\zeta'^2+2\mu_{23}\eta'\zeta'+2\mu_{31}\zeta'\xi'$$
$$+2\mu_{12}\xi'\eta')\ldots$$

che Verschiedenheiten in den „Drehungen" $\xi, \eta, \xi$
hier „Spannungen" im Medium hervor. Auf die
der Spannungen selbst hat der Anisotropismus
s einen bestimmenden Einfluss, da sich dasselbe
enen Richtungen verschieden leicht spannen lässt.
erufenen Spannungen sind die der dielectrischen
, welche durch drei Richtungsgrössen $\mathfrak{X}, \mathfrak{Y}, \mathfrak{Z}$ be-
lie drei Axenrichtungen für jeden Punkt eindeutig
nd. Wir haben also analog wie früher zu setzen:

$$\begin{cases} \mathfrak{X} = s\left(\frac{\partial \eta}{\partial z} - \frac{\partial \zeta}{\partial y}\right) \\ \mathfrak{Y} = s\left(\frac{\partial \zeta}{\partial x} - \frac{\partial \xi}{\partial z}\right) \\ \mathfrak{Z} = s\left(\frac{\partial \xi}{\partial y} - \frac{\partial \eta}{\partial z}\right) \end{cases}$$

sconstante). Ausser durch diese drei Richtungs-
, $\mathfrak{Z}$ kann man den Spannungszustand des Mediums
n anderer Weise durch drei Grössen $X, Y, Z$ dar-

und folglich auch

$$\alpha_{23} = \alpha_{32}, \quad a_{31} = \alpha_{13}, \quad \alpha_{12} = \alpha_{21} \text{ ist.}$$

Ist das anisotrope Medium noch inhomogen, so sind die $\varepsilon$ und $\alpha$ Functionen des Ortes.

Die potentielle Energie $\Phi$ ist jetzt:

$$\Phi = \frac{1}{8\pi}(\mathfrak{X} X + \mathfrak{Y} Y + \mathfrak{Z} Z),$$

oder

$$(10) \left\{ \begin{aligned} \Phi = \frac{s^2}{8\pi} \Big[ & \alpha_{11} \left(\frac{\partial \eta}{\partial z} - \frac{\partial \zeta}{\partial y}\right)^2 + \alpha_{22} \left(\frac{\partial \zeta}{\partial x} - \frac{\partial \xi}{\partial z}\right)^2 + \alpha_{33} \left(\frac{\partial \xi}{\partial y} - \frac{\partial \eta}{\partial x}\right)^2 \\ & + 2\alpha_{23} \left(\frac{\partial \zeta}{\partial x} - \frac{\partial \xi}{\partial z}\right)\left(\frac{\partial \xi}{\partial y} - \frac{\partial \eta}{\partial x}\right) + 2\alpha_{31} \left(\frac{\partial \xi}{\partial y} - \frac{\partial \eta}{\partial x}\right)\left(\frac{\partial \eta}{\partial z} \right. \\ & \left. - \frac{\partial \zeta}{\partial y}\right) + 2\alpha_{12} \left(\frac{\partial \eta}{\partial z} - \frac{\partial \zeta}{\partial y}\right)\left(\frac{\partial \zeta}{\partial x} - \frac{\partial \xi}{\partial z}\right) \Big]. \end{aligned} \right.$$

Bezüglich der $\mu$, $\varepsilon$ und $\alpha$ wollen wir annehmen, dass sie von der Zeit unabhängig sind, das Medium also keine Veränderungen erleidet.

Die Ableitung des ersten Hertz'schen Gleichungssystems ergiebt sich dann auch hier ganz unmittelbar; differentiirt man die Gleichungen (8) nach der Zeit, setzt die Werthe für $\xi'$, $\eta'$, $\zeta'$ aus (5) ein und schreibt für $r/s$ die Grösse $A$, so erhält man:

$$A \frac{d\mathfrak{X}}{dt} = A\left(\varepsilon_{11} \frac{dX}{dt} + \varepsilon_{12} \frac{dY}{dt} + \varepsilon_{13} \frac{dZ}{dt}\right) = \frac{\partial M}{\partial z} - \frac{\partial N}{\partial y}$$

und ähnlich für die anderen Componenten. Dies ist aber das Hertz'sche Gleichungssystem für die zeitliche Aenderung der electrischen Polarisationen in ihrer Abhängigkeit von der augenblicklichen räumlichen Vertheilung der magnetischen Kräfte für krystallinische Nichtleiter.

Bei Leitern treten zeitliche Aenderungen des electrischen Polarisationszustandes auch noch in Folge von Leitung auf. Wegen des Anisotropismus wird dieser Verlust an electrischer Spannung im Allgemeinen wieder eine lineare Function der drei Polarisationscomponenten und damit der Kraftcomponenten sein. Setzen wir also mit Hertz:

$$u = \lambda_{11}(X - X') + \lambda_{12}(Y - Y') + \lambda_{13}(Z - Z') \text{ etc.}$$

wo die $X'$, $Y'$, $Z'$ Componenten von eventuell an bestimmten Stellen des Mediums wirkenden electromotorischen Kräften

thermoelectrischen Ursprungs sind, so erhalten
ichungen

$$A \frac{d\mathfrak{X}}{dt} = \frac{\partial M}{\partial z} - \frac{\partial N}{\partial y} - 4\pi A u \text{ etc.}$$

Gleichungen (9b) bei **Hertz** für die anisotropen

tsprechenden Gleichungsysteme, welche die zeit-
erungen der magnetischen Polarisationen als be-
die Vertheilung der electrischen Kräfte in der
larstellen, erhält man auch hier, indem man auf
n von cyklischen Geschwindigkeiten und curls cyk-
linaten das Princip von **Hamilton** anwendet. Der
(p. 278) nimmt hier die Gestalt an, wenn wir so-
ariationen in Bezug auf die cyklischen Coordinaten
(dabei bleiben die $\mu$ und $\alpha$, welche zwar Functio-
scoordinaten $x$, $y$, $z$ sind, offenbar unverändert):

$$\int\left\{\frac{r^2}{4\pi}\left[\mu_{11}\xi'.\delta\xi' + \mu_{22}\eta'.\delta\eta' + \mu_{33}\zeta'.\delta\zeta'\right.\right.$$

$$+ \mu_{23}\eta'.\delta\zeta' + \mu_{23}\zeta'.\delta\eta' + \mu_{31}\zeta'.\delta\xi' + \mu_{31}\xi'.\delta\zeta'$$

coordinaten im zweiten Theile, durch Behandeln der Grenzwerthe wie auf p. 279, und durch Nullsetzen der in dieselbe Variation multiplicierten Ausdrücke erhält man:

$$r^2[\mu_{11}\cdot\xi'' + \mu_{12}\cdot\eta'' + \mu_{13}\cdot\zeta''] = s^2\Big[\frac{\partial}{\partial y}\Big(\alpha_{31}\Big(\frac{\partial\eta}{\partial z} - \frac{\partial\zeta}{\partial y}\Big)$$

$$+ \alpha_{32}\Big(\frac{\partial\zeta}{\partial x} - \frac{\partial\xi}{\partial z}\Big) + a_{33}\Big(\frac{\partial\xi}{\partial y} - \frac{\partial\eta}{\partial x}\Big)\Big)$$

$$- \frac{\partial}{\partial z}\Big(\alpha_{21}\Big(\frac{\partial\eta}{\partial z} - \frac{\partial\zeta}{\partial y}\Big) + \alpha_{22}\Big(\frac{\partial\zeta}{\partial x} - \frac{\partial\xi}{\partial z}\Big)$$

$$+ \alpha_{23}\Big(\frac{\partial\xi}{\partial y} - \frac{\partial\eta}{\partial x}\Big)\Big)\Big]$$

oder mit Rücksicht auf (5), (8) und (9b) und darauf, dass wir setzten: $r/s = A$:

$$A\Big(\mu_{11}\frac{dL}{dt} + \mu_{12}\frac{dM}{dt} + \mu_{13}\frac{dN}{dt}\Big) = A\frac{d\mathfrak{L}}{dt} = \frac{\partial Z}{\partial y} - \frac{\partial Y}{\partial z}$$

und analog für die übrigen Coordinaten. Dies sind die Gleichungen (9a) bei Hertz, welche zusammen das zweite Hertz'sche System für den allgemeinen Fall der anisotropen homogenen oder inhomogenen Körper ausmachen.

Durch ganz analoge Betrachtungen wie oben p. 280 kann man auch diese Systeme so erweitern, dass sie für rasch wechselnde electromagnetische Zustände gelten; dann treten höhere Ableitungen der Polarisationsvectoren nach der Zeit auf und die Gleichungen umfassen auch die Erscheinungen der normalen und anomalen Dispersion in den anisotropen Medien.[1])

### 5. Ableitung der Grundgleichungen für bewegte Medien.

Wir haben die magnetischen und electrischen Erscheinungen auf Bewegungsvorgänge zurückgeführt, die an die Orte der magnetischen Kraftlinien gebunden sind und auf „curls“, welche aus Ungleichheiten in diesen Bewegungen an benachbarten Orten resultiren. Nach der Grundhypothese, auf der Hertz die Electrodynamik bewegter Medien aufbaute, nehmen die einzelnen Theilchen des Mediums das Kraftliniensystem bei der Bewegung mit sich fort; dies ist auch noch der Fall, wenn man die zu Grunde liegenden Vorgänge ganz in den Aether

---

1) Vgl. P. Drude, Nachr. Gött. Ges. d. Wissensch. 1893.

nn von diesem kann man ebenso annehmen, dass kommen mit dem materiellen Substrat des Mediums ohne mit Thatsachen der Erfahrung in Wider- erathen.[1]) Wir müssen also ohne weitere Hypothese r Annahme über die Natur der electromagnetischen uch die Grundgleichungen für bewegte Körper er- nen. Nach Hertz haben wir nur die magnetischen ischen Polarisationen bez. Kräfte (cyklische Be- und curls) auf das System der Polarisationslinien eziehen, und als Coordinaten solche Parameter *a*, *b*, *c* , deren verschiedene Werthsysteme die verschiedenen les Mediums charakterisiren.[2])

ebrauchen die Bezeichnung „Polarisationslinien" in Sinne, wie man bei isotropen Medien von Kraft- ht, für Linien, welche in jedem Punkte die Richtung ation angeben.

estimmtes Theilchen des Mediums sei durch die *a*, *b*, *c* seiner Lage nach bestimmt; die *a*, *b*, *c* sind ler unabhängige Variable, die aber noch von der ängen. Die rechtwinkeligen Coordinaten *x*, *y*, *z*, die nen zur Zeit *t* inne hat, betrachten wir als Functio-

welche die einzelnen Theilchen des Mediums zur Zeit $t = o$ hatten, ähnlich wie man dies in der Hydrodynamik thut, wenn man die Bewegungsgleichungen in der „zweiten Euler'schen Form" schreibt.[1])

Das Quadrat des beliebig im Raume gelegenen Linienelementes ist dann eine homogene Function zweiten Grades der Differentiale *da*, *db*, *dc*. Wir wollen die Coefficienten dieser quadratischen Function mit $H_{ik}$ bezeichnen derart, dass

$$(12)\quad \begin{cases} ds^2 = H_{11}\,.\,da^2 + H_{22}\,.\,db^2 + H_{33}\,.\,dc^2 + 2H_{23}\,.\,db\,.\,dc \\ \quad + 2H_{31}\,.\,dc\,da + H_{12}\,.\,da\,db \end{cases}$$

ist. Dann ist die Determinante der $H_{ik}$ bei denen $H_{ik} = H_{ki}$ ist gleich $D^2$ also:

$$D^2 = \begin{vmatrix} H_{11} & H_{12} & H_{13} \\ H_{21} & H_{22} & H_{23} \\ H_{31} & H_{32} & H_{33} \end{vmatrix};$$

wir bilden noch die Unterdeterminanten dieser Determinante und setzen:

$$\frac{1}{D}\begin{vmatrix} H_{22} & H_{23} \\ H_{32} & H_{33} \end{vmatrix} = \mathfrak{u}_a,\quad \frac{1}{D}\begin{vmatrix} H_{21} & H_{23} \\ H_{31} & H_{33} \end{vmatrix} = \mathfrak{u}_b,\quad \frac{1}{D}\begin{vmatrix} H_{21} & H_{22} \\ H_{31} & H_{32} \end{vmatrix} = \mathfrak{u}_c$$

$$\frac{1}{D}\begin{vmatrix} H_{12} & H_{13} \\ H_{32} & H_{33} \end{vmatrix} = \mathfrak{v}_a,\quad \frac{1}{D}\begin{vmatrix} H_{11} & H_{13} \\ H_{31} & H_{33} \end{vmatrix} = \mathfrak{v}_b,\quad \frac{1}{D}\begin{vmatrix} H_{11} & H_{12} \\ H_{31} & H_{32} \end{vmatrix} = \mathfrak{v}_c$$

$$\frac{1}{D}\begin{vmatrix} H_{12} & H_{13} \\ H_{22} & H_{23} \end{vmatrix} = \mathfrak{w}_a,\quad \frac{1}{D}\begin{vmatrix} H_{11} & H_{13} \\ H_{21} & H_{23} \end{vmatrix} = \mathfrak{w}_b,\quad \frac{1}{D}\begin{vmatrix} H_{11} & H_{12} \\ H_{21} & H_{22} \end{vmatrix} = \mathfrak{w}_c.$$

In dem Medium denken wir uns die electrischen und magnetischen Polarisationslinien, die in isotropen Körpern mit den Kraftlinien zusammenfallen, construirt; analytisch stellen sie sich als Schnittlinien von je zwei Oberflächenschaaren: $\varphi_1(a, b, c) = E_1$ und $\varphi_2(a, b, c) = E_2$ für die electrischen, $\psi_1(a, b, c) = M_1$, $\psi_2(a, b, c) = M_2$ für die magnetischen Polarisationen dar. Dann sind die Producte der drei zweigliedrigen Functional-

1) Die Methode, die Bewegungen von Flüssigkeiten dadurch analytisch zur Darstellung zu bringen, dass die Coordinaten *x*, *y*, *z* irgend eines Theilchens der Flüssigkeit zur Zeit *t* als Functionen der Zeit *t* und seiner Lage *a*, *b*, *c* zur Zeit $t = o$ betrachtet werden, wird gewöhnlich dem Lagrange zugeschrieben, sie findet sich aber schon 29 Jahre früher bei Euler in der grössten Vollständigkeit. (Euler, De principiis motus fluidorum. Novi comm. acad. sc. imp. Petropolitanae **14.** I. 1769. p. 358). Wir nennen sie daher die zweite Euler'sche Form der Differentialgleichungen der Hydrodynamik.

en der $\varphi$ bezw. der $\psi$ nach den $a, b, c$ in eine durch
och willkürlich gelassene Function $\varphi\,(a, b, c)$ Grössen,
ittelbar den electrischen bezw. magnetischen Po-
entsprechen, wie man ohne Weiteres sieht, wenn
nctionalmatrices der $\varphi$ bez. $\psi$ nach $x, y, z$ nach
nten Satze[1]) entwickelt und dann auf die $a, b, c$
Nennen wir die sich auf die Parameter $a, b, c$
respectiven Grössen $\mathfrak{U}_a, \mathfrak{U}_b, \mathfrak{U}_c$ bez. $\mathfrak{V}_a, \mathfrak{V}_b, \mathfrak{V}_c$, so
ir diese „verallgemeinerten Polarisationscomponen-
ir sie nennen können, die Definitionsgleichungen:

$$\frac{\varphi}{D}\begin{pmatrix}\varphi_1 & \varphi_2 \\ b & c\end{pmatrix}, \quad \mathfrak{U}_b = \frac{\varphi}{D}\begin{pmatrix}\varphi_1 & \varphi_2 \\ c & a\end{pmatrix}, \quad \mathfrak{U}_c = \frac{\varphi}{D}\begin{pmatrix}\varphi_1 & \varphi_2 \\ a & b\end{pmatrix}$$

$$\frac{\psi}{D}\begin{pmatrix}\psi_1 & \psi_2 \\ b & c\end{pmatrix}, \quad \mathfrak{V}_b = \frac{\psi}{D}\begin{pmatrix}\psi_1 & \psi_2 \\ c & a\end{pmatrix}, \quad \mathfrak{V}_c = \frac{\psi}{D}\begin{pmatrix}\psi_1 & \psi_2 \\ a & b\end{pmatrix}.$$

gewöhnlichen (cartesianischen) Bezeichnungssystem
n Polarisationen noch Grössen eine Rolle spielen,
re Functionen der Polarisationen sind, die „so-
Kräfte“, so wollen auch wir für gewisse lineare
der $\mathfrak{U}$ und $\mathfrak{V}$ besondere Bezeichnungen $U$ und $V$
lie wir die „verallgemeinerten Kraftcomponenten“
nnen. Wir führen sie durch die Definitions-

können wir z. B. die magnetische Polarisation $\mathfrak{B}$ durch die magnetischen Kräfte ausdrücken:

$$\mathfrak{B}_a = M_{11} V_a + M_{12} V_b + M_{13} V_c \text{ etc.} \tag{17}$$

wo die $M$ bekannten Unterdeterminanten proportional sind. Die magnetische Energie ist dann durch die ternäre homogene Form II. Grades:

$$\left\{\begin{aligned} F = \frac{1}{8\pi}(M_{11} V_a^2 + M_{22} V_b^2 + M_{33} V_c^2 + 2 M_{23} V_b V_c \\ + 2 M_{31} V_c V_a + 2 M_{12} V_a V_b) \end{aligned}\right. \tag{18}$$

gegeben.

Andere Invarianten erhalten wir durch Differentiren der genannten nach den Argumenten (Polarenbildung); ihre wichtige physikalische Bedeutung ist die der *Ergale*:

$$U_a\,da + U_b\,db + U_c\,dc, \qquad V_a\,da + V_b\,db + V_c\,dc.$$

In Medien, welche mehr oder weniger die Eigenschaft der „electrischen Leitfähigkeit" zeigen, spielen noch andere lineare Functionen der electrischen Polarisationen eine Rolle; man nennt sie „Componenten der electrischen Leitungsströmung". Sie sind gleich linearen Functionen der Feldpolarisationen, deren Coefficienten durch die „electrische Leitfähigkeit" bestimmt sind, plus gewissen von den Feldzuständen unabhängigen Gliedern, deren Einfluss sich über denjenigen der ersteren lagert, und der von dem Auftreten specieller „electromotorischer Kräfte" herrührt. Für isotrope Körper sind die (electromotorisch wirkenden) electrischen *Kräfte* des Feldes neben der Leitfähigkeit für die Strömung maassgebend.

Wenn wir setzen: $W_a = \mathfrak{W}_a + \mathfrak{W}_a^0$, wo

$$\begin{aligned} \mathfrak{W}_a = (\Gamma_{11}\,\mathfrak{U}_a + \Gamma_{12}\,\mathfrak{U}_b + \Gamma_{13}\,\mathfrak{U}_c)\,\mathfrak{u}_a \\ + (\Gamma_{21}\,\mathfrak{U}_a + \Gamma_{22}\,\mathfrak{U}_b + \Gamma_{23}\,\mathfrak{U}_c)\,\mathfrak{u}_b \\ + (\Gamma_{31}\,\mathfrak{U}_a + \Gamma_{32}\,\mathfrak{U}_b + \Gamma_{33}\,\mathfrak{U}_c)\,\mathfrak{u}_c \end{aligned}$$

und $\mathfrak{W}_a^0$ ein analoger Ausdruck für die Theile $a^0$, $b^0$, $c^0$ des Mediums ist, an denen besondere electromotorische Kräfte thätig sind, so können wir die $W_a$, $W_b$, $W_c$ als die „verallgemeinerten Strömungscomponenten" betrachten.

Die *Erfahrung* zeigt nun, dass die so definirten Grössen in den folgenden Beziehungen zu einander stehen:

$$\begin{cases} A\dfrac{d(D\mathfrak{B}_a)}{dt} = \dfrac{\partial U_c}{\partial b} - \dfrac{\partial U_b}{\partial c} \\ A\dfrac{d(D\mathfrak{B}_b)}{dt} = \dfrac{\partial U_a}{\partial c} - \dfrac{\partial U_c}{\partial a} \\ A\dfrac{d(D\mathfrak{B}_c)}{dt} = \dfrac{\partial U_b}{\partial a} - \dfrac{\partial U_a}{\partial b} \end{cases}$$

$$\begin{cases} A\dfrac{d(D\mathfrak{U}_a)}{dt} = \dfrac{\partial V_b}{\partial c} - \dfrac{\partial V_c}{\partial b} - 4\pi A \,.\, W_a \\ A\dfrac{d(D\mathfrak{U}_b)}{dt} = \dfrac{\partial V_c}{\partial a} - \dfrac{\partial V_a}{\partial c} - 4\pi A \,.\, W_b \\ A\dfrac{d(D\mathfrak{U}_c)}{dt} = \dfrac{\partial V_a}{\partial b} - \dfrac{\partial V_b}{\partial a} - 4\pi A \,.\, W_c \end{cases}$$

ind die electrodynamischen Gleichungen in ihrer en Form. Sie gelten in unveränderter Gestalt so- hende wie für *bewegte* Medien.[1])

ch diese aus unseren Grundvorstellungen abzuleiten, die rechtwinkeligen Coordinaten $x$, $y$, $z$ als Func- Parameter $a$, $b$, $c$ betrachten, deren verschiedene me die einzelnen Partikel des Mediums charakteri- nn haben die Rotationsgeschwindigkeiten an einer ntlich die Werthe:

Die kinetische Energie hat jetzt den Werth

$$(21)\quad \begin{cases} T = \frac{m^2}{8\pi}(M_{11}\xi'^2 + M_{22}\eta'^2 + M_{33}\zeta'^2 + 2M_{23}\eta'\zeta' + 2M_{31}\zeta'\xi' \\ \qquad + 2M_{12}\xi'\eta') \end{cases}$$

Die Drehungen sind jetzt

$$\xi = \int_0^t dt\left(A\frac{\partial x}{\partial a} + B\frac{\partial x}{\partial b} + C\frac{\partial x}{\partial c}\right)$$

$$\eta = \int_0^t dt\left(A\frac{\partial y}{\partial a} + B\frac{\partial y}{\partial b} + C\frac{\partial y}{\partial c}\right)$$

$$\zeta = \int_0^t dt\left(A\frac{\partial z}{\partial a} + B\frac{\partial z}{\partial b} + C\frac{\partial z}{\partial c}\right)$$

Für die Componenten der dielectrischen Polarisation hat man hier:

$$(22)\quad \begin{cases} D\,\mathfrak{U}_a = n\left(\frac{\partial \eta}{\partial c} - \frac{\partial \zeta}{\partial b}\right) \\ D\,\mathfrak{U}_b = n\left(\frac{\partial \zeta}{\partial a} - \frac{\partial \xi}{\partial c}\right) \\ D\,\mathfrak{U}_c = n\left(\frac{\partial \xi}{\partial b} - \frac{\partial \eta}{\partial a}\right) \end{cases}$$

Für die electrischen Kräfte erhält man durch Auflösung dieses Gleichungssystems mit Rücksicht auf die Gleichungen (15)

$$U_a = A_{11}\frac{n}{D}\left(\frac{\partial \eta}{\partial c} - \frac{\partial \zeta}{\partial b}\right) + A_{12}\frac{n}{D}\left(\frac{\partial \zeta}{\partial a} - \frac{\partial \xi}{\partial c}\right)$$
$$+ A_{13}\frac{n}{D}\left(\frac{\partial \xi}{\partial b} - \frac{\partial \eta}{\partial a}\right) \text{ etc.}$$

Die potentielle Energie $\Phi$ hat jetzt den Werth

$$\Phi = \frac{1}{8\pi}\frac{n^2}{D^2}\Big[A_{11}\left(\frac{\partial \eta}{\partial c} - \frac{\partial \zeta}{\partial b}\right)^2 + A_{22}\left(\frac{\partial \zeta}{\partial a} - \frac{\partial \xi}{\partial c}\right)^2 + A_{33}\left(\frac{\partial \xi}{\partial b}\right.$$
$$\left.- \frac{\partial \eta}{\partial a}\right)^2 + 2A_{23}\left(\frac{\partial \zeta}{\partial a} - \frac{\partial \xi}{\partial c}\right)\left(\frac{\partial \xi}{\partial b} - \frac{\partial \eta}{\partial a}\right) + 2A_{31}\left(\frac{\partial \xi}{\partial b}\right.$$
$$\left.- \frac{\partial \eta}{\partial a}\right)\left(\frac{\partial \eta}{\partial c} - \frac{\partial \zeta}{\partial b}\right) + 2A_{12}\left(\frac{\partial \eta}{\partial c} - \frac{\partial \zeta}{\partial b}\right)\left(\frac{\partial \zeta}{\partial a} - \frac{\partial \xi}{\partial c}\right)\Big]$$

Durch Ableiten nach der Zeit erhält man aus dem Gleichungs-

2) unmittelbar das erste verallgemeinerte Hertz'sche
ssystem:

$$A \frac{d(D\,\mathfrak{U}_a)}{dt} = \frac{\partial V_b}{\partial c} - \frac{\partial V_c}{\partial b}\,, \text{ etc.}$$

n $m/n = A$ setzt; sind Strömungen vorhanden, so
hts noch die Glieder $-4\pi A W_a$ hinzu und man

$$A \frac{d(D\,\mathfrak{U}_a)}{dt} = \frac{\partial V_b}{\partial c} - \frac{\partial V_c}{\partial b} - 4\pi A \,.\, W_a \text{ etc.}$$

(20) p. 290.
zweite Hertz'sche System erhält man ganz analog
durch Variation und Nullsetzen des Integrals

$$\int\limits_{t=0}^{t=t_1} dt \left( \iiint\limits_{-\infty}^{+\infty} D\,(T - \Phi)\, d\tau \right),$$

das Dreifachintegral aber über alle Werthsysteme
c zu erstrecken ist und bei den vorzunehmenden
Integrationen die erhaltenen bestimmten Integrale
r diese Variabeln zu bilden sind. Auf diese sowie

Dies ist aber mit Rücksicht auf (17), (22) und (15)

$$A \frac{d(D\mathfrak{B}_a)}{dt} = \frac{\partial U_c}{\partial b} - \frac{\partial U_b}{\partial c} \text{ etc.},$$

d. h. das zweite verallgemeinerte Hertz'sche System.

Bezüglich der Erscheinungen der Dispersion und Absorption lassen die beiden Gleichungssysteme genau dieselbe Erweiterung zu, wie die Gleichungen auf p. 280.

### 6. Veranschaulichung der Theorie.

Unsere Annahmen über die Natur der magnetischen und electrischen Erscheinungen lassen sich an dem folgenden Aethermodelle von George Fr. Fitzgerald erläutern.[1]) Ein verticales Brett trägt mehrere horizontale Reihen vertical über einander stehender Axen, die senkrecht zum Brette befestigt sind. Auf diesen Axen sind Messingrollen möglichst leicht drehbar befestigt, in welche vier *V*-förmige, kreisförmige Vertiefungen eingeschnitten sind. Jede Rolle ist mit ihren vier Nachbarn durch in sich zurücklaufende Gummifäden verbunden, welche in die Vertiefungen gelegt sind. Nach unseren zu Grunde gelegten Vorstellungen erläutert es die electromagnetischen Erscheinungen, weil es einen elastisch gekoppelten Monocykel darstellt. Die Energie der sich um ihre Axen drehenden Messingrollen repräsentirt die Energie der magnetischen Kräfte, Spannungen, welche in den Gummifäden auftreten, wenn sich benachbarte Rollen verschieden schnell drehen (curl), stellen die electrischen Kräfte dar. Dabei wird eine Seite eines Fadens gespannt, die andere mehr oder weniger entspannt. Die Differenz der Spannungen kann als Maass der Maxwell'schen dielectrischen Zustandsänderung (displacement) dienen, die selbst der electrischen Kraft proportional ist.

Denn die dielectrische Polarisation (displacement) ist bei Maxwell nicht hervorgerufen durch entgegengesetzte Verschiebung von etwas Substanziellen, polar Differenzirtem, sondern bezeichnet allgemein den Zustand eines Mediums, bei dem

1) George Fr. Fitzgerald, Proc. R. Dublin Soc. (New series) **4.** p. 407. 1885. vgl. auch Transactions R. London Soc. **171.** Part. **2.** p 691. 1880, wo der Verf. Formeln aus den Maxwell'schen Gleichungen ableitet, die mit den hier entwickelten verwandt sind.

gende Seiten eines Elementes in polar entgegen-
ustande sich befinden, genau wie bei dem Fitz-
lle die Spannung und Entspannung der elastischen
n zwischen den Rollen. Die Richtung des „dis-
steht daher auch in dem Modelle, wie in der Theorie
n der Richtung der magnetischen Kräfte (Rollen-

rald hat a. a. O. näher gezeigt, wie man an dem
electromagnetischen Vorgänge im freien Aether,
uch das Fortschreiten electromagnetischer Wellen
chen kann.

annungsverluste in oder an Leitern entsprechen
eisen Gleiten der Gummifäden, welches mit Reibung
mit Wärmeentwickelung verbunden ist. Ol. Lodge
n Vorgang „slip“ der elementaren Bewegungen an
Gegensatze zu den ohne Energieverlust erfolgenden
im freien Aether, dem „spin“ (Modern views of

chtigste Eigenschaft dieses Modelles, die seither
hervorgehoben wurde, scheint mir aber die zu sein,
n Grundgedanken der Hertz'schen Theorie un-

mittelbar aus der soeben angestellten Betrachtung über die zeitliche Aenderung, welche die Spannungen erfahren bei örtlichen Unterschieden in den Drehungen; mit Rücksicht auf die durch die Gleichungen (1) u. (3) p. 273 u. 275 eingeführten Bezeichnungen erhalten wir so:

$$\text{(I)} \qquad A\varepsilon \frac{dX}{dt} = \frac{\partial M}{\partial z} - \frac{\partial N}{\partial y} \quad \text{etc.}$$

Um das zweite Gleichungssystem (II) p. 279 zu erhalten, denken wir uns die grossen, weit abstehenden Rollen des Modells durch sehr viele kleine und dicht bei einander stehende Rollen ersetzt und mit Gummifäden untereinander verbunden. Wir betrachten die Vorgänge auf einem Flächenstücke $dy \, . \, dz$, welches *eine* Rolle enthält (die Ebene des Brettes ist als $yz$-Ebene gedacht, die $y$-Richtung soll mit den einen Rollenreihen, die $z$-Richtung mit den senkrecht dazu stehenden Reihen parallel gehen). Dann ist $Y$ die Spannungsdifferenz in den Gummifäden auf der eine nSeite der Rolle, $Y + (\partial Y / \partial z) . dz$ die Spannung auf der entgegengesetzten Seite, $Z$ u. $Z + (\partial Z / \partial y) . dy$ die Spannungen in den senkrecht dazustehenden Fadenpaaren und

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial y} - \frac{\partial Y}{\partial z}\right) dy\, dz$$

ist die algebraische Summe aller Spannungsdifferenzen ringsum (das Linienintegral der Vectoren $Y$ und $Z$ rings um die Fläche $dy \, . \, dz$, der „version“, wie es Heaviside nennt.[1]) Da aber jeder Impuls, der die Bewegung einer Rolle ändert, unmittelbar vorher als Spannungsdifferenz einer der zuführenden Gummifäden vorhanden ist, so bestimmt der gesammte Spannungszustand aller Fäden, wie er in einem Augenblicke rings um eine Rolle besteht, die zeitliche Aenderung $\mu \, dL / dt$ des Bewegungszustandes der Rolle, wie er unmittelbar darnach erfolgt. Die gleiche Betrachtung gilt, wenn das Flächenstück nicht eine, sondern mehrere Rollen enthält. Dann bestimmt der Spannungszustand an der Peripherie, der durch die Bewegung der ausserhalb liegenden Rollen bedingt ist, die mittlere Aenderung des Bewegungszustandes, der sogleich darnach auf der Fläche stattfinden muss: $A \mu \overline{(dL / dt)} \, dy \, dz$ (durch den über-

1) Heaviside, Electrical papers. 1. p. 211. 1892.

rich bezeichnen wir diesen Mittelwerth). Denken Rollen sehr klein und sehr dicht bei einander, die ebenfalls sehr klein, so geht $\overline{\mu\, d\, L / d\, t}$, der Mittelner Fläche in $\mu\, d\, L\, /\, d\, t$, den Werth für eine bele über. Derselbe ist also gleich:

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial y} - \frac{\partial Y}{\partial z}\right) d\, y\, d\, z\,,$$

also

$$A\,\frac{d\, L}{d\, t}\, d\, y\, d\, z = \left(\frac{\partial Z}{\partial y} - \frac{\partial Y}{\partial z}\right) d\, y\, d\, z\,,$$

n wir beiderseitig durch das Flächenelement, so eite Hertz'sche Gleichungssystem:

$$A\,\mu\,\frac{d\, L}{d\, t} = \frac{\partial Z}{\partial y} - \frac{\partial Y}{\partial z} \text{ etc.}$$

ren Coordinatenebenen gilt Analoges.

lassen sich die Verhältnisse erläutern und die p. 280 ableiten in dem mehr complicirten Falle, er endlichen Ausbreitungsgeschwindigkeit der Zungen Rechnung tragen, wodurch wir die die Disheinungen ergebenden Gleichungen erhalten. Wird sch um einen gewissen Winkel gedreht, so werden die umgebenden Fäden gespannt; erst wenn die

Molecüle fester, flüssiger oder gasförmiger Körper gebunden ist, etwas ein, was mechanisch einer Gleitung entspricht, und wie diese mit einer Herabtransformation von Energie höherer Ordnung in solche niederer Ordnung, in Wärmebewegung verbunden ist. Gerade hierdurch erhält aber der Leiter die Eigenschaft, Energie geordneter Bewegung (des electromagnetischen Feldes) auf weite Strecken hin mit geringerem Verluste zu übertragen, als dies z. B. durch freie Strahlung möglich wäre, der Leiter wird so ein „Führer“ der Energie.

Der Mechanismus dieser Erscheinung dürfte sich folgendermaassen auffassen lassen:

Halten wir an der hier entwickelten Grundanschauung fest, so hat die Feldenergie des stromdurchflossenen Leiters die Form kinetischer Energie der Aethertheilchen, welche etwa längs seiner, ihn concentrisch umschliessenden magnetischen Kraftlinien wirbeln. In der That ist die zur Ausbildung des Feldes nöthige Arbeit bei einem Strome, der schliesslich bis zu der Stromstärke $J$ gebracht wird, gleich $^1/_2\, L J^2$, wo $L$ den Selbstinductionscoëfficienten der Strombahn bezeichnet, ganz analog wie in einem Monocykel, dessen cyklische Geschwindigkeit den Werth $q$ erreicht hat, die (kinetische) Energie $^1/_2\, M q^2$ vorhanden ist, wenn $M$ das gesammte Trägheitsmoment bezeichnet. Schon Maxwell zeigte, dass die Centrifugalkräfte dieser Wirbel vollkommen ausreichen [1]), um die von Faraday geforderten Seitendrucke, den die wirbeldurchsetzten Aethermassen aufeinander ausüben, sowie die Zugspannungen in den Kraftlinien selbst zu erklären.[2]) Die Kraftlinien suchen sich also nun den Leiter herum zusammen zu ziehen wie erweiterte Gummiringe. Wird den der Oberfläche zunächst gelegenen Wirbeln Energie entzogen, so müssen sie sich zusammen ziehen, denn nach H. v. Helmholtz ist das Product $Q k . l$ aus Wirbelintensität (Querschnitt $Q$ mal Wirbelgeschwindigkeit $k$) und Länge $l$ eine Constante. An die frei werdenden Stellen drängen andere nach, andere schieben sich über dieselben hinweg wie

1) Cl. Maxwell, Phil. Mag. (4) **21.** p. 165 ff.

2) Vgl. auch L. Grätz, der zeigte, dass man für die Durchmesser dieser Molecularwirbel sowie für die mit ihnen zusammenhängende Aetherdichte zu vollkommen plausiblen Werthen gelangt. Wied. Ann. **25.** p. 165. 1885.

beltheorie zeigt. So ergibt sich aus rein mecha-
rsachen die senkrecht zur Leiteroberfläche statt-
nwanderung von Energie aus dem Felde, von der
igte, dass sie als wesentlicher Bestandtheil in der
hen Theorie enthalten ist, sowie die Erscheinung
ung der Feldenergie. Der an den Molecülen der
äche eingeleitete Energieverlust wird das Führende
rgie. Ein Kabel reinsten Kupfers von — 273° Tem-
er es seine Fähigkeit Energie geordneter Bewegungen
wegung herab zu transformiren verliert, weil seine
ch nicht mehr gegeneinander verschieben, vermag
als Führer electrischer Feldenergie zu dienen, wir
itet nicht mehr.“ (Vgl. die Versuche von Cailletet
, Wroblewski und Dewar die diesem Ziele
weniger nahe kamen). Bei den gewöhnlichen
flüssigen Leitern des galvanischen Stromes be-
nur das Endresultat, dass eine Heruntertrans-
n Wärmebewegung stattgefunden hat, ohne einen
den Mechanismus dieser Transformation zu ge-
adeso wenig wie wir beim Stoss die Transformation
kinetischer Energie in Wärmeenergie verfolgen
ir sehen vor allem nicht, ob zunächst wesentlich

Dass gewisse Substanzen, vor allem die Leiter erster Classe und die Electrolyte in besonderem Maasse befähigt sind, die electromagnetische Energie zu verwandeln und zu sich heranzuziehen, dürfte mit der Eigenschaft zusammen hängen, dass unter dem Einflusse electrischer Kräfte in ihnen eine Jonisation eintritt. Bei den Metallen dürfte die Leichtigkeit, mit der sie als einzelne Atome existiren können, von Einfluss sein. Dasselbe ist der Fall, wenn von vorn herein bereits freie Jonen vorhanden sind. Auch bei den Gasen scheint die Dissociirbarkeit der Molecüle eine grosse Rolle zu spielen.[1])

### 8. Anwendung auf Gasentladungen.

Die entwickelte Theorie des electrischen Stromes scheint mir auch darüber Aufschluss zu geben, dass wir dazu gezwungen sind dem electrischen Strome eine bestimmte Richtung zuzuschreiben, was vor allem bei den Erscheinungen der Gasentladungen in dem Gegensatze von Anode und Kathode zum Ausdruck kommt.

H. v. Helmholtz hat gezeigt, dass ein Wirbelring immer in dem Sinne fortschreitet, in dem sich die Theilchen durch seine Oeffnung hindurchbewegen, und dass ein auf eine Wand auftreffender Wirbelring nicht an derselben reflectirt wird, sondern an derselben haften bleibt und sich an ihr ausdehnt.[2]) Erzeugen wir daher in einem an den Enden mit metallischen Electroden versehenen Entladungsrohre electrische Spannungen, so können nach unserer Grundannahme und in vollster Uebereinstimmung mit Maxwell diese Spannungen an den einzelnen Punkten des *Feldes* sich gar nicht ausbilden, ohne dass gleichzeitig überall Rotationsbewegungen, d. h. magnetische Bewegungen, Wirbel, auftreten. (Am Modelle von Fitzgerald lassen sich die vorher ungespannten Gummifäden im Dielec-

---

1) Vgl. H. Ebert u. E. Wiedemann, Wied. Ann. **50**. p. 22. 1893. vgl. auch J. J. Thomson, Recent Researches in Electricity and Magnetism. Oxford 1893, namentlich p. 54 u. 56.

2) Hierin unterscheiden sich diese Wirbelringe principiell von elastischen Ringen, mit denen sie sonst viele Aehnlichkeiten haben. Weiter scheint mir hierin ein wesentlicher Unterschied in der hier vorgetragenen, rein kinematischen Theorie zu jenen Theorien begründet zu liegen, welche den Aether mehr oder weniger als elastisches Medium [illegible] quasi-elastisches betrachten.

in den Zustand der Spannung versetzen, wenn
llen gedreht werden.) Die zeitliche Aenderung,
er dielectrischen Polarisation (displacement) her-
wird, ist gleich der Vertheilung der Rotation rings
75). Um jedes durch die Electricitätsquelle in
ersetzte Theilchen des Mediums bildet sich also
um gehender Wirbelring aus, dessen Ebene senk-
Richtung der electrischen Kraft liegt.

ünnten Gasen wandern die Wirbelringe im Sinne
ode nach der Kathode um beträchtliche Strecken
rt, stauen sich an der Kathode und rufen hier
ngen hervor, noch ehe die eigentliche Entladung
rd diese ausgelöst, so müssen sich an der Anode
verschiedene Erscheinungen ausbilden, wenn der
edrig genug ist, dass diese Dauerbewegungen eine
halten bleiben und hinreichend ausgedehnte Partien
ng in ihren Bewegungsprocess mit hineinziehen
nden wir rasch ihre Grösse und Richtung wechselnde
Kräfte an, z. B. Hertz'sche Oscillationen, so er-
wei Kathoden.[1]) Die Kathode braucht nicht aus
stehen; an jeder Wand (Glas, Siegellack), die dem

hängende Erscheinungen werden wir demnächst weiteres mittheilen und von der hier entwickelten Anschauuung aus erklären.

---

Wir haben oben unsere Ableitung der Grundgleichungen der Electrodynamik gelegentlich eine „mechanische“ genannt. Was wir aber hauptsächlich dabei benutzt haben, sind die Ausdrücke (2) und (4) p. 274 und 276 für die Energien; die sogenannten Kräfte hätten wir ebensogut als blosse Factoren, aus denen die Energie zusammengesetzt ist, einführen können. Unsere Ableitung wäre dann eine rein „energetische“ im Sinne Ostwald's geworden und hätte auch solange rein energetisch bleiben können, als es sich nicht darum handelte, die speciellere Natur der Vorgänge in's Auge zu fassen und die Energiefactoren anschaulich zu deuten.

Jedenfalls dürfte gezeigt sein, dass man durch eine consequente Durchführung der cyklischen Theorie der magnetischen und electrischen Erscheinungen zu einer vollständigen und dabei einfachen Deutung dieser Erscheinungen gelangt.

Erlangen, October 1893.

---

## 3. *Ueber die Gesetze der* *…en Polarisation und Electrolyse; von* *O. Wiedeburg.*

ickt man die bisher vorliegenden Arbeiten, die Theorie der galvanischen Polarisation beschäftigen, n, dass zu einer befriedigenden Gesammtdarstel- ganzen Erscheinungsgebietes noch ziemlich viel le im wesentlichsten Punkte gehen die Meinungen Unter welchen Bedingungen, nach welchen Ge- er Grenze eines Leiters erster und eines solchen se der Uebergang der Electricität zwischen den ectrolyten und dem Stoffe der Electroden erfolgt, ehen noch heute verschiedene Ansichten. Da ist ht zu verwundern, wenn die experimentelle Be- s Gebietes eigenthümlichen Schwierigkeiten be- i Messungen im Gebiete der Polarisation ist es ichtig, sich darüber klar zu werden, was man

Ich hoffe, dass sich auf diesem Wege eine bessere „Erklärung“ der Polarisationserscheinungen im Kirchhoff'schen Sinne — als möglichst einfache und vollständige Beschreibung derselben — erzielen lassen wird, als sie bisher gegeben ist.

1. Das Wesentliche der galvanischen Polarisation besteht in dem Auftreten einer electromotorischen Gegenkraft an den Electroden, und um *deren* Einfluss auf den Stromverlauf soll es sich im Folgenden handeln. Daneben können auch Widerstandsänderungen im Voltameter sich geltend machen, wie es insbesondere bei kleinen drahtförmigen Electroden der Fall ist. Um diese letzteren, die eine besondere Erscheinungsgruppe bilden, von meinen Betrachtungen auszuschliessen, setze ich voraus, dass der Gesammtwiderstand des Stromkreises — nur dieser kommt in Betracht — unveränderlich gegeben, dass ferner für Constanterhaltung der Temperatur gesorgt sei, und die Electroden in Form von *Platten* mit einer auch im electrischen Sinne einfach bestimmbaren „Oberfläche“ verwendet werden.

2. Die Vorstellungen, von denen ich bei meinen Entwickelungen ausgehe, sind nun die folgenden: Durch die erregende electromotorische Kraft werden im Electrolyten die Ionen nach den beiden Electroden gedrängt; ihre Ansammlung erzeugt hier neue Potentialsprünge, die nun mit jener electromotorischen Kraft zusammen, ihr entgegengerichtet, den Stromverlauf nach dem Ohm'schen Gesetze bestimmen; es sammeln sich aber — das ist das Wesentliche meiner Annahmen — *nicht alle herangeführten Ionen an den Electroden electromotorisch wirksam an, sondern unter allen Umständen nur ein Bruchtheil derselben,* während der Rest „neutralisirt“ wird, seine Ionennatur verliert und zum Potentialsprung nichts beiträgt.

Wir müssen aus allem, was wir über die Polarisation wissen, schliessen, dass die Ansammlung der Ionen an den Electroden nur bis zu einer bestimmten endlichen Grenze gehen kann; ich nehme nun nach Analogie anderer Vorgänge an, dass in jedem Augenblick ein um so kleinerer Bruchtheil der herangeführten Ionenmenge sich ansammelt, je weniger die bereits angehäufte Menge sich von dem erreichbaren Grenze

scheidet, und setze *jenen Bruchtheil direct propor-*
*ifferenz zwischen diesem Grenzwerth und dem augen-*
*erth der Ansammlung.*
verzichte ich, um dies gleich zu bemerken, auf
ung oder Herleitung dieser Grundvorstellung aus
kannten Vorgängen. Es kommt mir darauf an,
lass sich auf dieser hypothetischen Grundlage eine
Beschreibung der Polarisationserscheinungen auf-
Wenn die Erfahrungsthatsachen in den Folge-
r solchen formalen Theorie ihr getreues Spiegel-
so wird dies am besten für die Brauchbarkeit der
auung sprechen. Es ist dann möglich, auf empiri-
e die Werthe der maassgebenden Constanten zu
nd dann erst tritt die weitere Frage an uns heran,
Zusammenhang diese letzteren mit anderen Con-
en, und welche Schlüsse aus ihren Gesetzmässig-
r sich ziehen lassen.
n bisher erwähnten Annahmen allein lässt sich
ine vollständige Darstellung der Erscheinungen
en. Man weiss auch bereits, dass noch andere
eben der eigentlichen Polarisation herlaufen, von

durch Annahme möglichst einfacher Grundgesetze in Rechnung zu ziehen suchen.

3. Als idealer Grenzfall möge nun zunächst der behandelt werden, wo man von diesen Nebeneinflüssen absieht, bez. wo diese während der Versuchsdauer sich noch nicht merklich machen.

Gegeben ist eine constante Kette von ganz beliebiger electromotorischer Kraft $A$, in ihren, im übrigen metallischen, Stromkreis eingefügt eine Zersetzungszelle (Voltameter), gefülllt mit der Lösung irgend eines Electrolyten, in die zwei Metallplatten (z. B. aus Platin) tauchen, welche wir uns auf den abgekehrten Seiten mit einem isolirenden Ueberzug versehen denken, sodass nur die einander zugekehrten — von der Oberfläche $s_1$ bez. $s_2$ — als Uebergangsstellen des Stromes in Betracht kommen. Der gesammte unveränderliche Widerstand des Stromkreises werde mit $W$ bezeichnet, die während des Zeitelementes $dt$ durch irgend einen Querschnitt des Kreises hindurchgehende Electricitätsmenge — als Differential der seit $t = 0$ durchgegangenen Menge $q$ — mit $dq$. Dann wird während $dt$ von der Seite des Electrolyten her an die Kathode die Electricitätsmenge $+dq$ (nämlich, wenn $n$ die Ueberführungszahl des Anions, $(1-n)\,dq$ durch das Zuwandern von Kationen, $n\,dq$ durch das Fortwandern von Anionen), an die Anode $-dq$ herantreten, jede nach Faraday's electrolytischem Grundgesetz zu gleichen Theilen $\pm \varepsilon$ auf eine bestimmte Anzahl Ionen vertheilt und im Electrolyten nur mit diesen beweglich. Von beiden Mengen sammelt sich *ein* Theil ohne weitere Veränderung an den Electroden an, ein anderer wird neutralisirt, *indem er seine electrische Ladung mit einer entgegengesetzt gleichen, aus der Electrode entnommenen ausgleicht.*

Bezeichnet man nun mit $j_1$ bez. $j_2$ die zur Zeit $t$ vorhandenen polarisirenden Ionenmengen (die wir uns etwa im Electrolyten mit einer von der Electrode aus sehr rasch abnehmenden Dichtigkeit über eine kleine Strecke $\delta$ hin vertheilt zu denken haben), mit $r_1$ bez. $r_2$ die bis zu diesem Zeitpunkte bereits neutralisirten — beide bezogen auf die Flächeneinheit der Electrode, so bestehen die Beziehungen:

$$\begin{cases} + \frac{dq}{s_1} = + \varepsilon (d j_1 + d r_1), \\ - \frac{dq}{s_2} = - \varepsilon (d j_2 + d r_2). \end{cases}$$

$m_1$ bez. $m_2$ der Grenzwerth, den $j_1$ bez
erreichen kann, so lässt sich unsere obi
ber das Gesetz der Ansammlung mathema
er Form:

$$\begin{cases} \varepsilon\, d j_1 = \varepsilon \beta_1 (m_1 - j_1) \cdot \frac{dq}{s_1}, \\ \varepsilon\, d j_2 = \varepsilon \beta_2 (m_2 - j_2) \cdot \frac{dq}{s_2}, \end{cases}$$

$\beta_2$ nur von der Natur und Temperatur de
der Electroden abhängige Constanten
$\frac{\text{Fläche}}{\text{Electricitätsmenge}}$.[1]) Wenn wir nun weiter a
'alle noch gar keine Ansammlung vorh
)), die *ganze* herangeführte Menge sich a
ir zu setzen:

$$\varepsilon \beta_1 . m_1 = \varepsilon \beta_2 . m_2 = 1,$$

eichungen (2) vereinfachen sich zu

$$\{ \varepsilon\, d j_1 = (1 - \varepsilon \beta_1 j_1) \frac{dq}{\ldots},$$

beide im selben Sinne — Electrolyt minus Electrode — gerechnet. Diese Annahme hat man von jeher gemacht, sie liegt den Rechnungen von Hrn. Kohlrausch[1]), Herwig[2]) u. a. zu Grunde, man unterschied aber nicht einen angesammelten und einen neutralisirten Theil der herangeführten Ionenmenge.

Die Stromstärke $dq/dt$ wird nun in jedem Augenblicke dem Ohm'schen Gesetze gemäss derart bestimmt, dass

$$W \cdot \frac{dq}{dt} = A - p_1 + p_2,$$

oder also

$$(6) \qquad W \cdot \frac{dq}{dt} = A - \frac{c_1}{2} s j_1 - \frac{c_2}{2} s j_2 .$$

Während durch diese Gleichung der Einfluss von $j_1$ und $j_2$ auf $q$ dargestellt wird, geben die obigen Gleichungen

$$(3) \qquad \begin{cases} s\,dj_1 = (1 - s\beta_1 j_1)\dfrac{dq}{s_1}, \\ s\,dj_2 = (1 - s\beta_2 j_2)\dfrac{dq}{s_2} \end{cases}$$

umgekehrt den Einfluss von $q$ auf $j_1$ und $j_2$ wieder. Die drei zusammen bilden ein System gleichzeitiger Differentialgleichungen, aus denen die drei Grössen $j_1$, $j_2$ und $q$ als Functionen von $t$ zu bestimmen sind. Die Gleichungen (4) liefern dann weiter die Abhängigkeit der neutralisirten Ionenmengen $r_1$ und $r_2$ von $t$.

4. Man erhält zunächst unmittelbar die an jeder Electrode zur Zeit $t$ vorhandene Ionenmenge und damit nach (5) den dort herrschenden Potentialsprung als Function der bis dahin durch einen beliebigen Querschnitt des Stromkreises geflossenen Electricitätsmenge $q$; denn aus (3) folgt:

$$\log\,(1 - s\beta_1 j_1) = -\frac{\beta_1}{s_1} \cdot q + \text{const.},$$

also

$$s j_1 = \frac{1}{\beta_1}\left(1 - C_1 \cdot e^{-\frac{\beta_1}{s_1} q}\right),$$

mithin

$$p_1 = \frac{c_1}{2\beta_1}\left(1 - C_1 e^{-\frac{\beta_1}{s_1}}\right)$$

1) F. Kohlrausch, Pogg. Ann. 148. p. 143. 1873.
2) H. Herwig, Wied. Ann. 2. p. 566. 1877.

ollen nun behufs Abkürzung der Schreibw
s wir bei der Messung der Potentialdiffere
ohne Stromdurchgang an der Electrode he
ngspunkt nehmen, also gleich 0 setzen;
h die Integrationsconstante $C_1$ daraus,
0 sein soll, zu $C_1 = 1$.
man noch zur weiteren Abkürzung

$$c_1 = P_1 \cdot \beta_1 ,$$

h obige Gleichung schreiben:

$$p_1 = \frac{P_1}{2}\left(1 - e^{-\frac{\beta_1}{s_1} q}\right);$$

ebt sich:

$$p_2 = -\frac{P_2}{2}\left(1 - e^{-\frac{\beta_2}{s_2} q}\right),$$

gesammte Potentialdifferenz des Voltamet

$$p = \frac{P_1}{2}\left(1 - e^{-\frac{\beta_1}{s_1} q}\right) + \frac{P_2}{2}\left(1 - e^{-\frac{\beta_2}{s_2} q}\right).$$

also nacheinander zunehmende Electricitäts

Electroden durch den Unterbrecher unmittelbar nach dem Durchgang von $q$ für eine gleichfalls sehr kleine, unveränderliche Zeit mit einem empfindlichen Galvanometer und einem sehr grossen Widerstand zu einem Stromkreis geschlossen, sodass die ballistischen Ausschläge die Potentialdifferenz relativ zu einem Normalelement ergaben. Bartoli fand so auf rein *empirischem* Wege den Zusammenhang zwischen den $p$ und $q$ dargestellt durch obige Formeln für verdünnte und concentrirte $H_2SO_4$, sowie für wässerige Lösungen von $NH_3$, HCl, HBr, HJ zwischen (unangreifbaren) Electroden von Platin, Palladium, Gold und Graphit.

Es zeigte sich aber weiter, dass in allen diesen Fällen bei Electroden gleicher Oberfläche für beliebige $q$ stets $p_1 = -p_2$ war, solange nicht augenscheinliche chemische Veränderungen stattfanden, wie z. B. bei nicht mehr ganz frischen Lösungen von HBr und HJ. Ich möchte es als eine sehr wahrscheinliche Annahme hinstellen, dass ein solches Verhalten ganz allgemein überall da statt hat, wo nicht schon in diesen sehr kurzen Zeiten merkliche Reactionen die Ionenmenge beeinflussen. Man hat dann also — und das soll im Folgenden stets geschehen:

$$P_1 = P_2 = P \text{ und } \beta_1 = \beta_2 = \beta$$

zu setzen, also nach (7) auch

$$c_1 = c_2 = c.$$

Die Ausdrücke für die Potentialdifferenzen vereinfachen sich danach: im Falle die beiden Electroden gleiche Oberfläche haben ($s_1 = s_2 = s$), erhält man die Potentialdifferenz des Voltameters zu:

$$p = P\left(1 - e^{-\frac{\beta}{s} q}\right). \tag{9}$$

Die Differentialgleichungen des ganzen Polarisationsvorganges gehen, wenn man noch

$$\frac{j_1 + j_2}{2} = j$$

einführt, über in:

$$W \frac{dq}{dt} = A - c s j, \tag{10}$$

$$s\,dj = (1 - \beta s j) \frac{dq}{s}. \tag{11}$$

ın man nun auf Grund dieser Gleichungen die
g der Erscheinungen weiter führen und z. B. die
t der Strommenge $q$ und der Stromstärke $dq/dt$ von
ıerleiten will, so muss man sich dessen wohl be-
dass man damit immer weiter von der Wirklich-
ːfernt und einen wohl kaum zu realisirenden idealen
handelt. Denn je grösser der in Betracht kommende
desto mehr werden sich jene Nebenerscheinungen
ːhen und den Verlauf abändern. Ich führe die
ınächst in dieser Weise durch, um dann zur Be-
er Aenderungen überzugehen, die man an unseren
Grundbetrachtungen anzubringen hat.
fferentialgleichung für $j$ allein erhält man durch
von $dq$ aus (10) in (11), nämlich:

$$\frac{\varepsilon\, dj}{(A - c\,\varepsilon j)(1 - \beta\,\varepsilon j)} = \frac{dt}{W s};$$

gung in Partialbrüche ergiebt sich die Form:

$$d \log \frac{1 - \beta\,\varepsilon j}{A - c\,\varepsilon j} = \frac{c - \beta A}{W s}\, dt;$$

weiter:

die Strommenge $q$ und die Stromstärke $dq/dt$ als Functionen der Zeit darstellend.

Bei der näheren Erörterung dieser Abhängigkeit hat man von vornherein zwei Fälle zu unterscheiden, je nachdem nämlich:

$$x < 0 \text{ oder } x > 0, \text{ d. h. } A < P \text{ oder } A > P.$$

Betrachten wir zunächst den ersten Fall:

$$A < P \text{ also } x < 0.$$

Mit wachsendem $t$ wächst $e^{-xt}$ von 1 bis $+\infty$, danach ergiebt sich aus (13) ein endlicher Grenzwerth $Q$ von $q$, derart, dass

$$e^{-\frac{\beta}{\varepsilon}Q} = \frac{P-A}{P},$$

also

$$A = P\left(1 - e^{-\frac{\beta}{\varepsilon}Q}\right). \tag{15}$$

Weiter findet man:

$$\left(\frac{dq}{dt}\right)_{t=0} = \frac{A}{W}, \qquad \left(\frac{dq}{dt}\right)_{t=\infty} = 0,$$

d. h. die Stromstärke nimmt vom polarisationsfreien Anfangswerthe $A/W$ ab bis auf 0, wo dann natürlich, wie die vorige Gleichung besagt, die ausgebildete Polarisation gleich der erregenden electromotorischen Kraft ist; in praxi wird dieser Endzustand schon bei endlichen Werthen von $t$ erreicht. Je schneller dieses Absinken erfolgt, um so mehr wird der Vorgang der Ladung eines Condensators durch die Electricitätsmenge $Q$ vergleichbar sein.

Geht man über zum zweiten Fall:

$$A > P, \text{ also } x > 0,$$

so nimmt jetzt mit wachsendem $t$ $e^{-xt}$ von 1 bis 0 ab. Die in unendlicher Zeit durch den Stromkreis fliessende Electricitätsmenge ergiebt sich als unendlich gross, während die Stromstärke vom Anfangswerth

$$\left(\frac{dq}{dt}\right)_{t=0} = \frac{A}{W} \text{ zum Endwerth } \left(\frac{dq}{dt}\right)_{t=\infty} = \frac{A-P}{W}$$

abnimmt. Es bleibt also hier ein endlicher Strom bestehen, bei welchem der beliebig hoch ($> P$) zu wählenden electro-

Kraft $A$ stets dieselbe Polarisationskraft $P$ ent-

ne Bemerkung möchte ich hier anfügen: Um die
durch Kationen und Anionen gesondert zu unter-
man wohl auch zu dem Mittel gegriffen, der einen
Electroden im Vergleich zur anderen eine sehr
läche zu geben; dann wird an dieser immer nur
issmässig geringe Ionendichtigkeit herrschen, und
wird wesentlich durch die Polarisation der kleinen
stimmt. Man kann diesen Fall analytisch genau
len zweier gleicher Electroden behandeln, da sich
chlässigung von z. B. $j_2$ gegen $j_1$ die Gleichungen
ergeben:

$$\begin{cases} W \cdot \dfrac{dq}{dt} = A - \dfrac{c}{2}\,\varepsilon j_1, \\ \varepsilon\, d j_1 = (1 - \beta\,\varepsilon j_1)\,\dfrac{dq}{s_1}. \end{cases}$$

nn nur in den Endgleichungen $P/2$ statt $P$ zu
nachdem man die kleine Electrode zur Kathode
de macht, erhält man nun im Fall 1 $\left(A < (P/2)\right)$
menhang zwischen positivem $Q$ und positivem $A$

zu thun hat. Aus welchem Grunde Blondlot dem negativen Theil derselben einen Wendepunkt zuschreibt, ist mir nicht erfindlich, da in dieser Beziehung keinerlei Zahlenmaterial mitgetheilt wird. Im übrigen stimmen Blondlot's Versuche mit denen Bartolis überein, was das Verhältniss der anodischen und kathodischen Polarisation zu einander betrifft: er findet die Grösse $(dA/dQ)_{Q=0}$ für beiden Polarisationen gleich; da nach Obigem

$$\left(\frac{dA}{dQ}\right)_{Q=0} = \frac{P\beta}{2s_1} = \frac{c}{2s_1},$$

so bedeutet das die Gleichheit von $c$. Man kann $2/c$ als die „Initialcapacität" der Electrode (für die Flächeneinheit) bezeichnen, und Blondlot stellt daher den Satz auf: „Die Initialcapacität ist unabhängig von der *Richtung* der Polarisation."

Da gegenüber Bartoli's Messungen diejenigen Blondlot's schon eine erheblich grössere Zeit beanspruchen (einige hundertstel Secunden gegenüber etwa einem tausendstel), so ist es nicht zu verwundern, dass bei ihnen sich chemische Reactionen leichter geltend machen, als bei jenen; ich komme darauf noch zurück.

6. Der Fall $A = P$ trennt, wie oben ausgeführt, die Fälle der condensatorischen Ladung eines Voltameters von denen, wo ein dauernder Strom zu Stande kommt. Das stromanzeigende Galvanometer muss uns also zur Kenntniss des Werthes $P$ verhelfen können: Solange die verwendete electromotorische Kraft $A$ kleiner als $P$ ist, geht es nach dem ersten Ausschlag beim Stromschluss *vollkommen* in seine Ruhelage zurück, überschreitet aber $A$ den Werth $P$ auch nur wenig, so bleibt eine dauernde Ablenkung übrig, die mit zunehmendem $A$ rasch anwächst.

Einen solchen Uebergang beobachtet man in der That, freilich nicht in so schroffer Form — wir werden später sehen, warum. Es ist das die Erscheinung, deren Untersuchung und Verwerthung von Hrn. Le Blanc[1]) in umfassender Weise unternommen worden ist.

Dazu möchte ich zweierlei bemerken, zunächst: Stellen

1) M. Le Blanc, Zeitschr. f. physik. Chem. 8. p. 299. 1891.

Rechnungen die Polarisationserscheinungen voll-
r, so ist jener kritische Werth der electromotori-
t identisch mit dem Polarisationsmaximum und
lso diesem gegenüber nichts Neues. Vielleicht wäre
der Bestimmung von $P$ aus praktischen Gründen
ebräuchlichen vorzuziehen. Ferner aber: Es liegt
ein Grund vor, aus der Existenz eines solchen
erthes den Schluss zu ziehen, dass zur Neutrali-
Ionen, zur „Zersetzung" des Electrolyten eine
rische Kraft bestimmter Höhe erforderlich sei, wie
e Blanc thut. Im vorstehenden wurde die Be-
der Erscheinungen gegründet auf die Annahme,
bei beliebig kleiner electromotorischer Kraft eine
eutralisation der an die Electroden herangeführten
n stattfinde; es hat sich auch auf dieser Grundlage
ss ein kritischer Werth der electromotorischen Kraft
uss, oberhalb dessen der Stromverlauf ein anderer
rhalb.

as Verhalten des Galvanometers ist es ja auch
, welches Schicksal die durch seine Windungen
gangenen Electricitätsmengen an den Electroden er-

stellten Molecülen schon eine sehr geringe Kraft genügt, die dauernde Trennung der Bestandtheile zu erzwingen. Damit stimmt im wesentlichen eine Ansicht überein, die Hr. Bartoli[1]) gelegentlich ausgesprochen hat. In ganz ähnlicher Weise schreibt Hr. Arons[2]) den einzelnen gleichartigen Ionen eine verschieden starke „Bindung der Electricität“ zu. Auch Hr. Fromme[3]) zieht aus seinen Versuchen den Schluss, dass schon durch die kleinsten electromotorischen Kräfte eine Zerlegung des Electrolyten erfolge, glaubt aber, dass ein Theil des *„ausgeschiedenen“* Gases die Polarisation hervorrufe.

Diese verschiedenen Ansichten können alle mathematisch wiedergegeben werden durch meine obige Annahme, dass in jedem Falle ein bestimmter Bruchtheil der Ionen an den Electroden neutralisirt werde. Die Erfahrung steht mit den Folgerungen aus dieser Annahme, soweit wir bisher gesehen haben, nicht im Widerspruch.

7. Gehen wir nun dazu über, diese Folgerungen, die sich bisher auf den *Stromverlauf* beschränkten, auch in der electro*chemischen* Richtung zu ziehen, indem wir nach der Menge der unter bestimmten Umständen neutralisirten Ionen fragen. Die Antwort erhalten wir am einfachsten, wenn wir die von $t = 0$ bis $t = t$ neutralisirte Menge $s r$ (wir setzen $(r_1 + r_2)/2 = r$) berechnen als Differenz zwischen der in dieser Zeit überhaupt an die Electrode herangetretenen Menge $q/\varepsilon$ und der zur Zeit $t = t$ noch hier unverändert vorhandenen $s j$:

$$s r = \frac{q}{\varepsilon} - s j.$$

Nach Gleichung (12) und (13) ergiebt sich:

$$(17) \qquad s r = \frac{s}{\beta \varepsilon}\left\{ {}^{e}\log \frac{A - P e^{-x t}}{(A - P) e^{-x t}} - A \frac{1 - e^{-x t}}{A - P e^{-x t}} \right\}.$$

Im Falle der „condensatorischen“ Ladung, also für $x < 0$, findet man die gesammte bis $t = \infty$ neutralisirte Menge zu:

$$(18) \qquad s R = \frac{s}{\beta \varepsilon}\left\{ {}^{e}\log \frac{P}{P - A} - \frac{A}{P} \right\}.$$

---

1) A. Bartoli, Nuov. Cim. (3) **11.** p. 193. 1882; Beibl. **6.** p. 804.
2) L. Arons, Wied. Ann. **41.** p. 473. 1890.
3) C. Fromme, Wied. Ann. **30.** p. 503. 1887.

bt sich danach, wenn man die später[1]) zu be-
Zahlenwerthe einführt, ungeheuer klein, von der
)$^{-11}$ gr.-Aeq. auf 1 qcm der Electrode, eine wohl
veisbare Grösse.

n Fall der eigentlichen „Electrolyse" ($x > 0$) kommt
Verhältniss $s r / q$ an; man hat nach Obigem:

$$= \frac{1}{\varepsilon}\left\{1 + \frac{A}{{}^{e}\log \dfrac{(A - P)\,e^{-xt}}{A - P e^{-xt}}} \cdot \frac{1 - e^{-xt}}{A - P e^{-xt}}\right\};$$

ür verhältnissmässig kleine Werthe von $t$, falls
t gar zu klein, $e^{-xt}$ verschwindend klein wird (vgl.
), so kann man praktisch stets setzen:

$$\frac{s r}{q} = \frac{1}{\varepsilon},$$

esammte neutralisirte Ionenmenge ist proportional
len Stromkreis geflossenen Electricitätsmenge".

halten das sogenannte erste Faraday'sche Gesetz.
gültig erweist sich dasselbe aber natürlicherweise
t man das eigentliche Wesen der Faraday'schen
der Grundanschauung, dass jedes Ion mit einer

deren Einfluss auf den Vorgang der Polarisation sich nicht leugnen lässt. Ihr Wesen ist, wie schon erwähnt, insbesondere von Hrn. v. Helmholtz untersucht und besprochen worden; für uns handelt es sich hier darum, sie in den Rahmen unserer analytischen Erörterungen einzufügen, um zu einer auch quantitativen Darstellung ihrer Wirkung zu gelangen.

Wir denken uns die Ionen als eine Grenzschicht sehr geringer Dicke vor der Electrode angehäuft; sie können im allgemeinen nach beiden Seiten hin sich unter gewissen Bedingungen entfernen und damit als Bestandtheil der polarisirenden Schicht verschwinden. Sie können in die Electrode durch Occlusion, in den Electrolyten durch Convection fortgeschafft werden.

Betrachten wir zunächst den ersten Fall; seit Graham wissen wir, dass Wasserstoff vom Palladium in grosser Menge aufgenommen werden kann; später fand man, dass auch dem Platin, Eisen, Nickel diese Fähigkeit, Wasserstoff zu occludiren, freilich in geringerem Grade, zukomme. Auch der Sauerstoff scheint z. B. vom Platin occludirt zu werden. Vielleicht gilt ein gleiches noch für andere Gase und Metalle.[1]) Aus allen diesbezüglichen Beobachtungen geht das eine wohl unzweifelhaft hervor, dass eine solche Aufnahme nur dann stattfindet, wenn das Gas „in statu nascendi" oder also *als Ion* an das Metall herantritt. Es verbreitet sich dann das occludirte Gas von der Oberfläche des Metalles in dessen Inneres, und ist im Stande, auch wieder als Ion irgendwo an die Oberfläche zurück- und unter Umständen aus dem Metall auszutreten. Das zeigen besonders deutlich die Versuche der Hrn. Bellati und Lussana[2]), die den Durchgang von Wasserstoffionen durch Eisen in mannichfacher Weise beobachteten. Hr. Thoma[3]) hat dann insbesondere für Palladium die Verhältnisse in quantitativer Beziehung untersucht, die unter bestimmten Bedingungen aufgenommenen und abgegebenen Wasserstoffmengen ermittelt. Er zeigte, dass für jede Stromstärke — wenn man die Ionen

1) Vgl. C. Fromme, Wied. Ann. **30.** p. 503. 1887 und K. R. Koch, Wied. Ann. **42.** p. 77. 1891.

2) M. Bellati u. S. Lussana, Atti R. Ist. Ven. (7) **1.** p. 1173. 1890; Beibl. **15.** p. 333.

3) M. Thoma, Zeitschr. f. physik. Chem. **3.** p. 69. 1889.

:hem Wege an das Metall führt — ein bestimmter
„Uebersättigungsgrad" besteht, derart, dass schon
:romverminderung ein Theil des occludirten Gases
dem Metall austritt. Ich glaube, dass man nach
n Einfluss dieses Vorganges auf die Polarisation
den sich gegebenenfalls folgendermaassen vorzu-

eim Herantreten an die Electroden *neutralisirten*
n kommen in keiner Weise für die Occlusion in
lagegen wird von den *sich ansammelnden* Ionen-
ortwährend ein Theil von der Electrode absorbirt.
den in der Zeiteinheit aufgenommenen Theil *pro-*
*nehmen der Dichtigkeitsdifferenz, welche die vor der*
*ngehäuften und die in der ersten Schicht derselben*
*Ionen aufweisen.* Erstere Dichtigkeit haben wir, da
sich in einer sehr kleinen Schicht von der Dicke $\delta$
h $j/\delta$ zu setzen, letztere werde mit $\sigma$ bezeichnet,
onalitätsconstante, der „Occlusionscoefficient" mit $\omega$;
lann für das Zeitelement $dt$ eine Veränderung von
ng zu ziehen von der Grösse:

$$\partial j_1 = - \omega_1 \left( \frac{j_1}{\delta} - \sigma_1 \right) dt,$$

$$(22)\qquad \begin{cases} -\varkappa_1\left(\frac{\partial \varrho_1}{\partial x_1}\right)_{x_1=0} = \omega_1\left(\frac{j_1}{\delta_1} - \varrho_{1x_1=0}\right), \\ -\varkappa_2\left(\frac{\partial \varrho_2}{\partial x_2}\right)_{x_2=0} = \omega_2\left(\frac{j_2}{\delta_2} - \varrho_{2x_2=0}\right), \end{cases}$$

($\sigma$ bedeutet ja den Werth von $\varrho$ für $x = 0$), daneben ist auf die Bedingungen Rücksicht zu nehmen, die für den Anfangszustand der Electrode und die Vorgänge an ihren sonstigen, nicht zum Stromübergang dienenden Grenzflächen gültig sind, und die natürlich von Fall zu Fall besonders gegeben sein müssen.

Unser Problem ist also, wenn wir den Einfluss der Occlusion berücksichtigen, analytisch formulirt durch ein System von fünf gleichzeitigen (zum Theil partiellen) Differentialgleichungen, nämlich die durch das Ohm'sche Gesetz gegebene:

$$(6)\qquad W\frac{dq}{dt} = A - \frac{e}{2}s(j_1 + j_2),$$

die beiden für die $j$ gültigen:

$$(23)\qquad \begin{cases} s\,dj_1 = (1 - \beta s j_1)\frac{dq}{s} - s\,\omega_1\left(\frac{j_1}{\delta_1} - \sigma_1\right)dt, \\ s\,dj_2 = (1 - \beta s j_2)\frac{dq}{s} - s\,\omega_2\left(\frac{j_2}{\delta_2} - \sigma_2\right)dt, \end{cases}$$

sowie die Gleichungen (21) für die $\varrho$.

Hr. Witkowski[1]) hat bereits Gleichungen aufgestellt, die der Einwirkung der Occlusion auf den Stromverlauf Rechnung tragen sollen. Er nimmt aber reine „Ladungsströme" an, ohne jede Neutralisation von Ionen und beschränkt sich bei der Behandlung der Aufgabe auf ein Näherungsverfahren, das innerhalb gewisser Grenzen den Stromverlauf allerdings ziemlich gut darzustellen scheint (vgl. unten p. 31).

9. In ganz entsprechender Weise, wie es für die Occlusion geschehen, können wir nun die sogenannten Convectionserscheinungen in unsere Formeln einführen. Die an den Electroden angesammelten Ionen können auch dadurch als solche beseitigt werden und für die Polarisation verloren gehen, dass gewisse, in der electrolytischen Flüssigkeit gelöste Stoffe, die an und für sich zur Stromleitung gar nicht oder nur in sehr ge-

1) A. Witkowski, Wied. Ann. 11. p. 759. 1881.

.sse beitragen, mit ihnen in chemische Wechsel-
ten. So kann schon der von der Flüssigkeit ab-
:trisch neutrale Luftsauerstoff auf die Polarisation
; sein, indem er die an der Kathode auftretenden
e Hr. v. Helmholtz annimmt, zu Wasser oxydirt.
desmal eine chemische Reaction statt, bei welcher
den Electroden gleichzeitig befindlichen Mengen
reagirenden Stoffe in Frage kommen. Dadurch,
mit den Ionen in Verbindung getretenen Stoffe Er-
ferneren Schichten der Flüssigkeit durch Diffusion
ıfft wird, ist die Möglichkeit fortdauernder Reaction
fortdauernder Einwirkung auf den Stromverlauf
Ian sieht: die Reaction selbst entspricht der eigent-
ısion, beide würden ohne die begleitenden Diffu-
ıungen zum Stillstand kommen.
denn auch die mathematische Behandlung der
ıwerthigen Erscheinungen eine ganz ähnliche. Für
he Reaction, der die Ionen verfallen, haben wir
:hliche Grundgesetz in Anwendung zu bringen,
Stärke der Reaction in jedem Augenblick pro-
t den vorhandenen Mengen beider reagirender

In vielen Fällen wird man für *beide* Ionenarten einen solchen Einfluss der Convection anzunehmen haben. Es können ja sogar unter Umständen die beiden Ionen ohne Anwesenheit eines fremden Körpers sich *gegenseitig* in der geschilderten Weise beeinflussen, indem die neutralisirten Bruchtheile beider durch die Flüssigkeit in entgegengesetzter Richtung diffundirend zur anderen Electrode gelangen.

10. Wir würden also, um Occlusion und Convection nebeneinander zu berücksichtigen, die Gleichungen (23) noch um die oben abgeleiteten Glieder zu erweitern und dem System noch zwei weitere Differentialgleichungen zuzufügen haben. An eine strenge Lösung des dann in ganz allgemeiner Form aufgestellten Problems ist bei dem heutigen Stande der Analysis wohl nicht zu denken. Wir wollen uns denn mit einer angenäherten, nur beschränkt gültigen Lösung begnügen, die uns zur Beschreibung der Vorgänge schon gute Dienste leisten wird. Nehmen wir an, es seien die Einrichtungen so getroffen, dass Occlusion und Convection, falls sie auftreten, *ohne Hinderniss und Schwächung* verlaufen und wirken können. Dazu müssten einerseits die in die Electrode übergetretenen Ionen so schnell dort fort diffundiren oder irgendwie beseitigt werden, dass es zu einer Ansammlung in der Grenzschicht nicht kommt, dass also die $\sigma = 0$ zu setzen seien; andererseits müsste die Convection in jedem Augenblick die durch Reaction mit den Ionen verschwindenden Stoffmengen gerade vollkommen ersetzen, die $\sigma'$ würden dann constant sein. Letzteres ist wenigstens in *dem* oben erwähnten Falle denkbar, wo der Strom selbst an der einen Electrode den Stoff erzeugt, der auf das Ion der anderen Electrode einwirkt. Für solche Ströme gilt im besonderen die Bezeichnung „Convectionsströme".

Die in die Differentialgleichung neu eingetretenen Glieder haben bei solcher Annahme die Form:

$$-\frac{\omega}{\delta}\cdot j\,.\,dt \quad \text{bez.} \quad -k\,\sigma'\,\delta\,.\,j\,.\,dt,$$

wir können sie also in ein Glied

$$-a\,j\,d\,t$$

zusammenfassen, wo $a$ eine Constante.

ystem der Differentialgleichungen hat dann folgende

$$\begin{cases} W \cdot \dfrac{d\,q}{d\,t} = A - c\,\varepsilon\,\dfrac{j_1 + j_2}{2}, \\ \varepsilon\,d\,j_1 = (1 - \beta\,\varepsilon\,j_1)\,\dfrac{d\,q}{s} - \varepsilon\,.\,a_1\,j_1\,d\,t, \\ \varepsilon\,d\,j_1 = (1 - \beta\,\varepsilon\,j_2)\,\dfrac{d\,q}{s} - \varepsilon\,.\,a_2\,j_2\,d\,t. \end{cases}$$

in die doch nur angenähert gültigen Gleichungen
'ereinfachung ein, dass wir $a_1$ und $a_2$ beide durch
lwerth $a = (a_1 + a_2)/2$ ersetzen, und schreiben ferner
$+ j_2)/2 = j$; dann haben wir:

$$\begin{cases} W \cdot \dfrac{d\,q}{d\,t} = A - c\,\varepsilon\,j, \\ \varepsilon\,d\,j = (1 - \beta\,\varepsilon\,j)\,\dfrac{d\,q}{s} - a\,\varepsilon\,j\,d\,t. \end{cases}$$

ation dieser Gleichungen lässt sich nun ganz in
Veise durchführen, wie in dem oben behandelten
Falle $a = 0$; man hat:

$$\frac{\varepsilon\,d\,j}{(1 - \beta\,\varepsilon\,j)(A - c\,\varepsilon\,j) - \varepsilon\,a\,W\,s\,j} = \frac{d\,t}{W\,s},$$

Gleichung (27a) liefert nun die Stromstärke als Function der Zeit:

$$(29)\qquad W\frac{dq}{dt} = A.\frac{A\eta - c - (\zeta - c)e^{-yt}}{A\eta - \zeta.e^{-yt}}.$$

Die analytischen Ausdrücke für $j$ und $dq/dt$ sind hier also den früher gefundenen durchaus ähnlich, sie gehen auch in jene über, wenn man $a = 0$ einführt.

Wichtig für die physikalische Deutung dieser Functionen ist vor allem die Constante

$$(30)\qquad y = \frac{\eta A - \zeta}{Ws};$$

aus den Bestimmungsgleichungen (28) für $\zeta$ und $\eta$ findet man

$$y = \frac{\sqrt{(A\beta + c + a\,Ws)^2 - 4A\beta c}}{Ws},$$

oder also, wenn man wieder $c/\beta = P$ und überdies $(a\,Ws/\beta) = \Omega$ einsetzt:

$$y = \frac{\sqrt{(A + P + \Omega)^2 - 4AP}}{Ws}.\beta;$$

als Vorzeichen dieser Wurzel ist das positive zu wählen, denn wenn $a$ verschwindet, muss sich, wie wir wissen,

$$y = x = +\frac{A - P}{Ws}\beta$$

ergeben.

In dem früheren einfachen Falle konnte der Exponentialfactor ($x$) sowohl positiv als negativ sein, je nachdem $A \gtrless P$: diese Möglichkeit fällt jetzt fort, $y$ ist eine wesentlich positive Grösse für alle beliebigen Werthe der erregenden electromotorischen Kraft $A$.

11. Was nun zunächst die Veränderlichkeit der Polarisation in der ersten Zeit nach Stromschluss betrifft, so möchte ich folgendes bemerken: Hr. Bouty[1]) hat hierfür kürzlich eine empirische Formel aufgestellt; diese ergibt sich aus obigen Entwickelungen als in erster Annäherung gültig. Führt man nämlich statt $e^{-yt}$ ein $1 - yt$, so findet man:

$$sj = A\frac{yt}{A\eta - \zeta + \zeta yt},$$

1) E. Bouty, Compt. rend. **116**. p. 628. 691. 732 und **117**. p. 222. 1893.

man (30) beachtet:

$$p = c\,\varepsilon\, j = \frac{c}{s} \cdot \frac{A}{W} \cdot \frac{t}{1 + \frac{\zeta}{W s} \cdot t};$$

er die Bouty'sche Formel in unseren Bezeichnungen. r $\zeta / W s$ (die „Geschwindigkeit der freiwilligen De-n" nach Bouty) hängt von den Constanten des rs und der Versuchsanordnung ab.

hung (29) lehrt uns ferner, da $y$ unter allen Umständen ass die Stromstärke $i = dq/dt$ von dem Anfangs- $W$ aus stetig abnimmt, bis sie, streng genommen ich grosses $t$, praktisch schon nach sehr kurzer Zeit werth

$$J = \frac{A - \frac{c}{\eta}}{W}$$

vo dann die Ionenmenge $j$ den Grenzwerth

$$\gamma = \frac{1}{\varepsilon\,\eta}$$

Es tritt also, wenn eine Polarisation in der Art wie wir es oben vorausgesetzt, schon sehr bald ein

Wir sehen aus diesen: der primären electromotorischen Kraft $A$ wirkt im stationären Strome eine Polarisationskraft $\varphi = c/\eta$ entgegen, die mit $A$ selbst, überdies aber auch noch mit dem Widerstande $W$ und der Electrodenfläche $s$ veränderlich ist. Um die Abhängigkeit der Polarisation $\varphi$ von diesen Grössen zu ermitteln, berechnen wir $\eta$ aus den Bestimmungsgleichungen (28); wir finden:

$$(34) \qquad \frac{\eta}{\beta} = \frac{A + P + \Omega + \sqrt{(A + P + \Omega)^2 - 4AP}}{2A},$$

danach lässt sich $\varphi$ als Function von $A$, $W$, $s$ darstellen durch die Gleichung:

$$\varphi . \sqrt{(A + P + \Omega)^2 - 4AP} = 2AP - \varphi(A + P + \Omega),$$

oder auch:

$$\varphi^2 - (A + P + \Omega)\varphi + AP = 0.$$

Es ist indess richtiger, als unabhängige Variable die erzeugte Stromstärke

$$J = \frac{A - \varphi}{W}$$

einzuführen. Man kann die letzte Gleichung leicht auf die Form bringen:

$$-\varphi J + PJ - \varphi\frac{\Omega}{W} = 0,$$

also

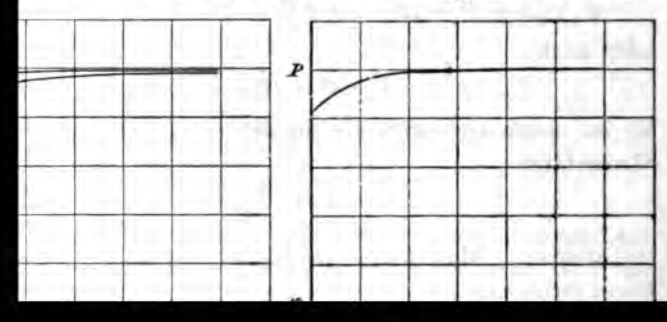
$$(35\text{a}) \qquad \varphi = P . \frac{J}{J + \frac{as}{\beta}};$$

oder auch

$$(35\text{b}) \qquad \varphi = P . \frac{\frac{J}{s}}{\frac{J}{s} + \frac{a}{\beta}}.$$

Die Beziehung zwischen der Polarisation $\varphi$ und der Stromstärke $J$ bez. Stromdichte $J/s$ erhält also eine sehr einfache Gestalt. Sie wird, wie man leicht erkennt, geometrisch dargestellt durch eine *gleichseitige Hyperbel*, die den positiven Theil der Graden $\varphi = P$ und den negativen der Graden $J = -as/\beta$ zu Asymptotenaxen hat. Für kleine Werthe von $J$ wächst $\varphi$ von 0 ab sehr schnell an, später immer weniger und nähert sich schliesslich dem Maximum $P$, das praktisch schon für

Werthe von $J$ erreicht wird. Fig. 1 zeigt einige
perbeln, die sich durch verschiedene Werthe des
s $a/\beta$ unterscheiden. Je kleiner derselbe, um so
niegt sich die Curve den Graden $J = 0$ und $\varphi = P$
r $a = 0$ mit diesen zusammenzufallen. Wir haben
früher behandelten Fall, wo die Polarisation für
möglichen Werthe zwischen 0 und $P$ haben konnte,
alle möglichen endlichen $J$ den constanten Werth $P$.
Sehen wir zu, wie die Erfahrungsthatsachen mit
lgerungen unserer Theorie stimmen. Hr. Crova[1])
Beziehung zwischen $\varphi$ und $J$ experimentell zu er-
sucht. Er schliesst aus seinen eigenen Versuchs-



steilen Theil unserer Hyperbel mit der Ordinatenaxe zusammenfallend annehmen und dann allerdings den Rest der Curve durch eine Exponentialfunction ziemlich gut darstellen können. Da es aber bisher gerade in dem von Crova untersuchten Falle: verdünnte Schwefelsäure zwischen Platinelectroden, selbst bei Anwendung sehr kleiner electromotorischer Kräfte $A$ nicht gelungen ist, den „Ladungsstrom" des Voltameters vollständig zum Verschwinden zu bringen[1]), so werden wir Crova's Auffassung als irrig und seine Resultate als eine gute Bestätigung unserer abweichenden Formel ansehen dürfen. Es ist dies ein Fall, wo auf rein empirischem Wege ein geradezu *falsches* Gesetz für eine Erscheinung abgeleitet wurde, und das ist hier nicht ganz ohne Bedeutung, weil man auf Grund desselben glaubte, von einem kritischen Werth der electromotorischen Kraft als identisch mit einem „Anfangswerth" der Polarisation, einem „Zersetzungswerth" sprechen zu dürfen. Ein solcher existirt, wie wir sehen, nicht, solange Occlusion oder eine gleichwerthige Erscheinung beim Polarisationsvorgange mitspielt, und das wird vielleicht stets der Fall sein. Sollten sich aber einmal derartige Einflüsse sehr vollkommen ausschliessen lassen, so wird der zu beobachtende kritische Werth von $A$, wie wir früher fanden, identisch sein mit dem Polarisationsmaximum, und es tritt dann die Frage auf, was uns diese Grösse $P = c/\beta$ lehrt.

Von diesem Gesichtspunkte aus muss man Hrn. Le Blanc's Versuche[2]) beurtheilen. Sie betreffen, wie erwähnt, die Aenderung der resultirenden Stromstärke $J$ mit der electromotorischen Kratt $A$. Die Beziehung zwischen beiden können wir aus unseren Formeln leicht ableiten; es ist ja:

$$\varphi = \frac{PJ}{J + \frac{as}{\beta}} = A - JW,$$

also

$$J^2 W - JA + J(P + \Omega) - A\frac{as}{\beta} = 0, \tag{36}$$

wir erhalten, wenn $A$ zur Abscisse, $J$ zur Ordinate genommen wird, eine *Hyperbel*, die für sehr kleines $A$ sich an die Abscissen-

1) Vgl. H. v. Helmholtz, Berl. Akad. Ber. p. 647. 1883.
2) M. Le Blanc, l. c.

sses $A$ an die Grade $J = (A - P)/W$ anschmiegt r. Le Blanc hat denjenigen Punkt zu ermitteln on dem aus eine deutliche Zunahme der Strom- Steigerung der electromotorischen Kraft erkennbar ge dieses Punktes (etwa $Z$) wird nun insbesondere Werth des Parameters $a s/\beta$ abhängen, und nur sehr klein, wird $Z$ mit dem Punkt $P$ nahe zu- n. Hr. Le Blanc gibt ja selbst an, dass es für ffe schwierig sei, den „Zersetzungspunkt" aufzu- die Verhältnisse beim buttersauren Natrium), dass bei Wiederholung der Versuche öfters etwas Jedenfalls musste man, um die Bedeutung des Werthes $Z$ beurtheilen zu können, die Beziehung zwischen $J$ und $A$ in seiner Umgebung genauer ermitteln und in Rechnung ziehen. Denn an und für sich lehrt uns $Z$ nichts wesentliches, da sein Werth von den beiden Constanten $c/\beta$, $a/\beta$, dem Wi-

mithin die Polarisation in diesem Grenzfall:

$$\varphi_0 = \frac{e}{\eta} = \frac{P}{P + \Omega} \cdot A,$$

oder, wiederum angenähert, wenn $\Omega$ nicht sehr gross:

$$\varphi_0 = A\left(1 - \frac{\Omega}{P}\right);$$

daraus folgt nun die Stromstärke für sehr kleine Werthe von $A$:

$$(37) \qquad J_0 = \frac{A\,\Omega}{W P} = \frac{A\,a\,s}{c},$$

also unabhängig vom Widerstande $W$, proportional der electromotorischen Kraft $A$ und der Electrodenfläche $s$.

Die erste Folgerung wenigstens finden wir in Versuchen von Hrn. v. Helmholtz[1]) bestätigt, der ein Platin-Schwefelsäurevoltameter durch ein Daniell'sches Element polarisirte. Nachdem der „condensatorische" Strom verlaufen, „machten Einschaltungen von 20 bis 60 Meilen Telegraphendraht zwar für einige Secunden die Nadel des Multiplicators zurückweichen, liessen sie dann aber bald wieder auf ihre frühere Ablenkung kommen. Der Widerstand des übrigen Stromkreises betrug dabei etwa nur 2 Meilen desselben Drahtes."

Eingehender hat Hr. Bartoli[2]) sich mit dem bei Anwendung sehr kleiner electromotorischer Kräfte „restirenden" Strom befasst. Er wandte Platin- und Goldplatten als Electroden in verdünnter Schwefelsäure und in Lösungen von Alkalisalzen an. Der stationäre Werth $J_0$ der Stromstärke wurde um so schneller erreicht, je kleiner der Widerstand des Kreises, wie das auch unsere Formel ergiebt, die $W$ im Nenner des Exponentialfactors $y$ aufweist. Es zeigte sich nun in der That $J_0$ unabhängig vom Gesammtwiderstand, solange dieser eine bestimmte Grenze nicht überschritt (wird $W$ zu gross, dann kann man nicht mehr $\Omega/P$ gegen 1 sehr klein setzen, wie das in unserer Ableitung geschehen). So änderte sich z. B. einmal bei allmählicher Einschaltung von 60 000 Siem. die Stromstärke nur um weniger als 1 Proc. Weitere Versuche mit Electroden verschiedener Oberfläche ergaben auch die Proportionalität zwi-

---

1) H. v. Helmholtz, Wiss. Abh. **1.** p. 833.

2) A. Bartoli, Nuov. Cim. (3) **11.** p. 193. 1882; Beibl. **6.** p. 804.

l $s$. Beide Gesetze gelten um so genauer, je kleiner le electromotorische Kraft, wie zu erwarten war. ung der letzteren schien $J_0$ proportional ihrer uzunehmen. Diese Beziehung zwischen $J$ und $A$, selbst mit Vorbehalt aufgestellt, wird wohl besser e Gleichung (36) ausgedrückt; Proportionalität mit nz kann nur bei sehr kleinen Werthen von $A$ be-

fand sich auch der restirende Strom sehr stark n der *Temperatur* des Voltameters. So stieg er in , wo ein Patin-Schwefelsäurevoltameter durch eine ische Kraft gleich $^1/_3$ Dan. polarisirt war, bei einer rhöhung von $+5^0$ auf $+90^0$ auf das 30fache nglichen Werthes. In unserem Ausdruck für $J_0$ Factor $a$ vor, der in dem erwähnten Falle wohl h durch die „Convection" bedingt ist; er enthält nstante $k$, hier die Reactionsgeschwindigkeit der ng. Deren starke Aenderung mit der Temperatur offenbar in der Bartoli'schen Beobachtung aus. ietet die Behandlung der restirenden Polarisations- s man geregelte Verhältnisse herstellen kann, ein

Diffusion und die eigentliche Polarisation in gewissem Sinne als unabhängig voneinander behandelt werden. Es liegt eben ein mathematisches Problem von eigenartiger Schwierigkeit vor: die Integration der Diffusionsgleichung unter den oben aufgestellten Grenzbedingungen, in denen Grössen vorkommen, die ihrerseits wieder durch das Integral der Gleichung beeinflusst werden. Witkowski gelangt, indem er die Electroden als „unendlich dick" annimmt, zu einer Formel, die man wenigstens für grössere Werthe der Zeit $t$ wohl als angenähert gültig ansehen kann; es verläuft nach ihm der Polarisationsstrom gemäss dem Gesetze

$$i = \frac{f}{\sqrt{t}} + g,$$

wo $f$ und $g$ Constanten. Von ersterer ergiebt sich, dass sie wie unser $J_0 (= g)$ vom Widerstand unabhängig und der Electrodenfläche proportional ist. Ueber den Einfluss der electromotorischen Kräfte lässt sich nichts aussagen. Die Beobachtungen, die Witkowski an Platin-Schwefelsäurevoltametern mit Electroden von ziemlich grosser Oberfläche (bis zu 440 qcm) angestellt hat, bestätigen die obigen Gesetze in genügender Weise.

Von Hrn. v. Helmholtz[1]) ist gelegentlich ein Versuch mitgetheilt worden, bei dem die Absicht verfolgt wurde, den durch eine kleine electromotorische Kraft erzeugten Polarisationsstrom möglichst rasch zu einem stationären, verhältnissmässig hohen Endwerthe zu führen. Die platinirten Flächen zweier Glasplatten wurden nur durch sehr dünne Glasscheibchen voneinander getrennt, mit Stromzuleitungen versehen und nun in den capillaren Zwischenraum verdünnte Schwefelsäure eingeführt. Bei solcher Anordnung eines Voltameters ist die Occlusion wegen der geringen Tiefe der Electroden sehr schnell beendet, diese beinflussen sich nun aber bei ihrer kleinen Entfernung voneinander in der früher geschilderten Weise sehr stark. Die Wanderung der depolarisirenden Stoffe (einerseits Sauerstoff, andererseits Wasserstoff) gestaltet sich bald zu einem stationären lebhaften Diffusionsstrom, die polarisirenden Schichten werden durch die Reactionen fortdauernd sehr ge-

1) H. v. Helmholtz, Proc. Edinb. R. Soc. 12. p. 596. 1884.

ein verhältnissmässig kräftiger stationärer Con-
ı ist die Folge davon. Die mathematische Be-
isste die Abhängigkeit desselben von der Dicke
eitsschicht ergeben.
nden wir uns nun, nachdem wir den Stromverlauf
Einfluss von Occlusion und Convection besprochen
*chemischen* Seite der Frage. Da wir sahen, dass
edachten Umständen selbst durch die schwächsten
schen Kräfte ein dauernder Strom unterhalten
, so werden wir, unserer Grundanschauung ge-
auf alle Fälle eine dauernde „Zersetzung“ des
zu erwarten haben. Es fragt sich nur, ob die
rselben wirklich *sichtbar* werden. Betrachten wir
her, der hier besonders in Frage kommt, wo als
r gewöhnlich gasförmigen Elemente H, O, Cl u. a.
Von den Electroden aus werden diese sich durch
diffundirend verbreiten, und es kommt darauf an,
ihre Ansammlung soweit sich steigert, dass das
egebenen Verhältnissen bestehende Maximum der
erreicht wird. Wir haben oben bereits der Mög-
acht, dass der neutralisirte Wasserstoff bis zur

deutliche O-Entwickelung ein. Als zweite Electrode diente bei diesen Versuchen ein platinirtes Platinblech von wesentlich grösserer Oberfläche. Wurde statt dessen eine der anderen Electrode ganz gleiche verwendet, so war eine Gasentwickelung auch für $A = 1$ Meid. nicht zu beobachten. Das ist nach unseren Anschauungen vollkommen verständlich. Denn dadurch werden beide Einflüsse, die für $A < P$ einen dauernden Strom erzeugen können, auf ein äusserst geringes Maass herabgesetzt: die Electroden sättigen sich beide wegen ihrer verschwindenden Dicke sehr schnell, die Occlusion kommt zum Stillstand; ferner verzehrt sich der in der dünnen Schicht Flüssigkeit an der Kathode absorbirte Luftsauerstoff bald, auch die gegenseitige Beeinflussung der Electroden ist durch die Versuchsanordnung sehr erschwert; der Vorgang nähert sich also einer occlusions- und convections*freien* Polarisation, bei einer electromotorischen Kraft unterhalb des Maximums sinkt der Strom schnell auf Null ab, es findet eine Neutralisation nur in minimaler Menge statt. Ist dagegen die zweite Electrode ein gewöhnliches ungeschütztes Platinblech — noch dazu platinirt und von grösserer Oberfläche, sodass die Polarisation selbst herabgesetzt wird — so kann hier die Occlusion viel länger fortschreiten, auch Convectionseinflüsse können sich viel stärker geltend machen, es bleibt ein dauernder Strom bestehen, dessen Neutralisationsproduct an der ersten Electrode nun für eine Ausscheidung günstige Verhältnisse vorfindet. Dass eine Entwickelung von H unter den gleichen Bedingungen wie die von O nicht beobachtet werden konnte, erklärt sich wohl daraus, dass die massive Electrode H viel lebhafter occludirt als O, mithin als Kathode einen stärkeren Strom zu Stande kommen lässt, denn als Anode.

Sind unsere Anschauungen richtig, so müssen Arons'sche Electroden mehr als die sonst üblichen geeignet sein, den wahren „Zersetzungswerth", d. h. das Maximum der Polarisation erkennen zu lassen, wenn man sie gleichzeitig als Anode *und* Kathode der Zersetzungszelle benutzt.

16. Die Menge neutralisirter Ionen in ihrem Verhältniss zur Strommenge finden wir vermittels der aus unserer Grundannahme folgenden Gleichung:

$$s\,dr = \beta j \,.\, dq;$$

lass $j$ in kurzer Zeit den stationären Grenzwerth $\gamma$ Annäherung erreicht; bei nicht allzu kleiner Strom-n wir also $j$ durch die Constante $\gamma = 1 / \varepsilon \eta$ er-erhalten dann durch Integration

$$\frac{s\,r}{q} = \frac{\beta}{\varepsilon \eta}.$$

r Einheit der durch den Stromkreis gegangenen menge an den Electroden *neutralisirte* (und bei ver-r Löslichkeit auch *ausgeschiedene*) Ionenmenge hat erth

$$f = \frac{\beta}{\varepsilon \eta},$$

en Versuchsbedingungen ($\eta$) veränderlich, im idealen

$$f_0 = \frac{1}{\varepsilon}$$

„electrochemischen Aequivalent", wenn man hier-it der Electricitätsmenge 1 *wandernde* Ionenmenge Ian könnte zur strengeren Unterscheidung $f$ viel-en „Zersetzungsfactor" bezeichnen. Wir haben:

$$\frac{f}{\ldots} = \frac{\beta}{\ldots} = \frac{\frac{c}{\eta}}{\ldots} = \frac{\varphi}{\ldots}$$

nothwendige Folge unserer Grundanschauung, wonach die Stärke der Neutralisation von der Stärke der Ionenansammlung abhängt. Die in der Praxis der chemischen Strommessung vorkommenden Verhältnisse sind ja auch solche, unter denen eine Abweichung von den im idealen Grenzfall gültigen Gesetzen sich kaum merklich machen wird.

17. Zu den chemischen Wirkungen des Stromes können wir auch die Occlusion von Gasen durch die Electroden rechnen. Sehen wir zu, welche Gesetze für diese sich aus unseren Anschauungen ergeben.

Die Menge des von einer Electrode bestimmten Volumens $v$ occludirten Gases wächst bei längerer Fortdauer des Stromes bis zu einem Grenzwerth, der nach unserer Annahme über das Grundgesetz der Occlusion dann erreicht ist, wenn die Dichtigkeit $\varrho$ des occludirten Gases *in jedem Punkte* der Electrode gleich der Dichtigkeit der Ionenansammlung *vor* der Electrode ist. Diese letztere haben wir bekanntlich im stationären Endstrom gleich $\gamma / \delta$ zu setzen, wenn wir uns mit dem Mittelwerth der im allgemeinen für beide Electroden verschiedenen Grösse begnügen, und so ergiebt sich denn für die Menge Gas, die das Volumen $v$ der Electrode in maximo occludiren kann, der Ausdruck $M = v(\gamma / \delta)$. Da $\gamma$ proportional der Polarisation $\varphi$ ist, so finden wir also:

Es wächst für gegebene Verhältnisse des Voltameters die occludirte Gasmenge mit wachsender Stromstärke nach demselben Gesetz, wie die Polarisation bis zu einem Maximum.

Zur Prüfung dieser Folgerung an der Erfahrung bieten sich die schon erwähnten Versuche von Hrn. Thoma[1]) dar, die sich auf die Occlusion von H, namentlich durch Palladium und Eisen, beziehen. Hier wurde die aufgenommene Gasmenge bei Pd dnrch die Verlängerung der drahtförmigen Electrode, bei Fe dadurch gemessen, dass man sie nach Stromöffnung unter Wasser wieder austreten liess und nun ihr Volumen bestimmte. Für Pd bot sich so die Möglichkeit, die Erreichung des Grenzzustandes wirklich zu constatiren. Die Curve nun, durch die Thoma hier den von ihm sogenannten „Uebersättigungsgrad" in seiner Abhängigkeit von der Stromstärke

1) M. Thoma, Zeitschr. f. physik. Chem. 3. p. 69. 1889.

c. Taf. VII, Fig. 1 und 2), hat in der That ganz
der von uns in Fig. 1 gezeichneten Hyperbeln.
gilt für eine Legirung von Pd und Pt (Taf. VIII,
ei den Versuchen mit Eisenelectroden, in Gestalt
ündeln, mit wesentlich kürzerer Dauer wurde wohl
mene „Uebersättigung“ noch lange nicht erreicht,
ıfgenommenen Mengen zeigen sich proportional der
Trotzdem erscheint ihre Abhängigkeit von der
durch dasselbe Gesetz gegeben, wie oben bei der
)cclusion durch Pd. Wir haben ja anzunehmen,
das noch von $t$ und $x$ abhängige $\varrho$, mithin auch
ı Factor $\gamma / \delta$ enthält und also von J in der gleichen
ngt, wie sein stationärer Grenzwerth. — Für die
wurde auch die Polarisation selbst gemessen und
Zn in concentrirter $ZnSO_4$-Lösung. Sie änderte
er Stromstärke nach demselben Gesetze wie die
ıe.

'homa's Versuche zeigen weiter, dass ein Pd-Stück
eter Occlusion nicht *allen* aufgenommenen H wie-
lbst abgiebt; es behält einen grossen Theil bei,
es unter luftfreiem Wasser, Alkohol oder Aether
Diese dauernd occludirte Menge wird wohl durch

uns auf diesen beschränkt. Solange der Einfluss der Occlusion und Convection nicht merklich ist, verhalten sich die beiden Electroden, wie wir oben auf Grund der Bartoli'schen und Blondlot'schen Messungen angenommen haben, thatsächlich auch in quantitativer Beziehung vollkommen gleich. Jene Nebenvorgänge aber werden im allgemeinen diese Gleichheit vernichten und wesentliche Verschiedenheiten zwischen den beiden Electroden eintreten lassen.

Es wurde bereits der Methoden gedacht, nach denen man die Theilpolarisationen, jede gesondert, der Messung zu unterwerfen gesucht hat. In dieser Beziehung sind besonders die zahlreichen Versuche von Hrn. Fromme[1]) über den Verlauf der Polarisation an Electroden von Pt, Pd, Au in verdünnter Schwefelsäure zu nennen. Ihre Ergebnisse lassen sich mit unseren Anschauungen wohl vollkommen in Einklang bringen, wenn man die verschiedene Occlusions- und Diffusionsgeschwindigkeit der beiden Ionenarten in Betracht zieht. Zu einer umfassenden Darstellung der ziemlich verwickelten und veränderlichen Erscheinungen müsste man freilich die Behandlung des früher aufgestellten Gleichungssystems wesentlicher strenger und allgemeiner durchführen, als es oben geschehen. Eine angenäherte, dafür übersichtliche Ableitung, wie ich sie zu geben versuchte, ist aber wohl besser geeignet, die Hauptpunkte der Frage klarzulegen und zum Vergleich mit der Erfahrung su bringen.

19. Ich möchte nun noch auf eine Gruppe von Erscheinungen eingehen, die bisher keine Berücksichtigung gefunden hat, nämlich die *Entladungen* polarisirter Voltameter. Wir können deren Gesetze mit derselben Annäherung wie die der Ladung aus unseren Grundanschauungen ohne weiteres herleiten.

Von dem Augenblicke ab, wo das Voltameter von der polarisirenden Kette gelöst und nun, durch einen Widerstand geschlossen, sich selbst überlassen wird, wirkt stromerregend nur seine eigene electromotorische Kraft $p$. Wir haben für den Depolarisationsstrom:

$$(40) \qquad W \cdot \frac{dq}{dt} = p = \frac{c}{2}\,\varepsilon(j_1 + j_2);$$

1) C. Fromme, Wied. Ann. **29**. p. 497. 1886 und **30**. p. 77. 320. 503. 1887.

an die Kathode Anionen, an die Anode Kationen
lassen die polarisirenden Ionenmengen, indem sie
nen vereinigen, verschwinden. Natürlich müssen
en, dass auch hier wieder nur ein Theil der heran-
nen auf die Polarisation einwirkt, der andere wird
lisirt und kommt höchstens secundär, gemäss der
keit seiner rein chemischen Reaction mit den Ionen,
; wir haben jetzt:

$$dj_1 = -(1 - \beta \varepsilon j_1) \frac{dq}{s} - \varepsilon \omega_1 \left( \frac{j_1}{\delta_2} - \sigma_1 \right) dt,$$

$$dj_2 = -(1 - \beta \varepsilon j_2) \frac{dq}{s} - \varepsilon \omega_2 \left( \frac{j_2}{\delta_1} - \sigma_2 \right) dt,$$

e Occlusion gleich mit in Rechnung ziehen; sobald
orden, bewirkt also das Zurückströmen des occlu-
s an die Oberfläche eine Verstärkung der Polari-
Abklingen derselben wird verzögert.
tegration der aufgestellten Gleichungen, zu denen
nsten Falle noch die Glieder für die Convections-
d die Fick'sche Gleichung für die Diffusionsvor-
reten hätten, lässt sich ganz in derselben Weise
wie oben im Falle der Ladung der Zelle. Wir

$$(44)\quad \left\{ \begin{array}{l} B = b\,W s, \quad B\mu + \lambda = c + a\,W s, \quad \lambda\mu = c\beta, \\ x = \dfrac{\lambda - B\mu}{W s} > 0, \end{array} \right.$$

während die Integrationsconstante $C$ durch den Werth $j_0$ von $j$ im Augenblicke der Oeffnung des polarisirenden Stromes gegeben ist:

$$C = \frac{B - \lambda s j_0}{1 - \mu s j_0}.$$

Wir wollen diese Formeln auf die Versuche von Hrn. Bernstein[1]) anwenden, die dieser mit seinem „Rheotom" angestellt hat, die dann auch von Hrn. Arrhenius[2]) wiederholt sind.

Hier wurde der polarisirende Strom immer nur sehr kurze Zeit (<0,001 Sec.) geschlossen und dann, wieder nach sehr kurzer veränderlicher Zwischenzeit, die Polarisation des durch einen Widerstand geschlossenen Voltameters gemessen. Diese beiden Vorgänge wiederholten sich infolge der Rotation des Rheotoms, aber so, dass die Polarisation — ausser bei stärkeren Strömen — bereits unmerklich geworden war, bevor sie von neuem erzeugt wurde. Wir werden darum annehmen dürfen, dass keine merkliche Ansammlung occludirter Ionen zu Stande kommen konnte, und mit genügender Annäherung $b = 0$ setzen. Gleichung (43) nimmt dann die einfachere Form an:

$$(45)\qquad s j = s j_0 \frac{e^{-xt}}{1 - \mu s j_0 (1 - e^{-xt})},$$

wobei

$$\mu = \frac{c\beta}{c + a\,W s} = \frac{c}{P + \Omega}$$

und

$$x = \frac{c + a\,W s}{W s} = \frac{P + \Omega}{W s}\beta;$$

für den Werth der Polarisation selbst erhalten wir daraus:

$$(46)\qquad p = p_0 e^{-xt} \cdot \frac{1}{1 - \dfrac{p_0}{P + \Omega}(1 - e^{-xt})}$$

---

1) J. Bernstein, Pogg. Ann. **155.** p. 177. 1875.
2) Sv. Arrhenius, Beibl. **7.** p. 913. 1883.

Gleichung stellt uns nun vollkommen die Ergeb-
ersuche von Bernstein und Arrhenius dar:
larisation nimmt zunächst ab annähernd nach dem
Exponentialfunction, bald aber schwächer — denn
ann merklich kleiner als 1, der Nenner der rechten
benfalls, mithin $p > p_0 e^{-x t}$.
bweichung vom Exponentialgesetz ist um so stärker,
e in derselben Zeit um so geringer, je höher der
e Werth $p_0$ der Polarisation war — denn um so
t der Nenner von 1 ab.
schwindigkeit des Abfalles ist *etwa* umgekehrt pro-
m Widerstande $W$ des Stromkreises — vergleiche
ng von $x$.
den also auch auf diesem Gebiete die Folgerungen
orie durch die Erfahrung gut bestätigt.
unsere Voraussetzung einer constanten Dichtigkeit
hicht nicht erfüllt ist, so wird die Entladung in-
iffusionsvorgänge natürlich nach anderen Gesetzen
uch für die beiden Electroden im allgemeinen mit
r Geschwindigkeit; vgl. diesbezügliche Versuche
romme.[1])
erübrigt mir noch, auf die *Zahlenwerthe* der in den

nun zwar Versuche von Hallock[1]) entgegen, der das Maximum der Polarisation mit der Natur der Electrode veränderlich fand; indessen möchte ich auf die Bartoli'schen Versuche grösseren Werth legen, da bei ihnen secundäre Einflüsse (z. B. durch Veränderung der Lösungsconcentration) jedenfalls eher vermieden sind.

Um die Bartoli'schen Angaben in das jetzt übliche Maasssystem umzurechnen, ist zu beachten, dass er als Einheit der Electricitätsmenge den millionsten Theil derjenigen nimmt, die 1 ccm Knallgas von $0^0$ und 760 mm entwickelt, also eine Grösse $= 10^{-6}/0{,}174$ Coul.; die Electrodenflächen sind von Quadratmillimeter auf Quadratcentimeter umzurechnen. Da die Zusammensetzung des als Einheit der electromotorischen Kraft benutzten Daniell'schen Elementes nicht angegeben ist, so nehme ich hierfür den mittleren Werth 1,12 Volt, was freilich eine Unsicherheit von $\pm$ 5 Proc. bedingt. Ich berechne so folgende Werthe der Constanten für wässerige Lösungen bei einer Temperatur von + 5 bis $7^0$ C.:

| Electrolyt | $P$ in Volt | $\beta$ in $\frac{cm^2}{Coul.}$ | $c = P\beta$ in $\frac{cm^2}{Farad.}$ |
|---|---|---|---|
| $H_2SO_4$ verd. | 2,24 | 33 380 | 74 770 |
| $H_2SO_4$ conc. | 2,80 | 26 610 | 74 500 |
| $NH_3$ | 2,20 | 33 540 | 73 790 |
| HCl | 1,46 | 51 690 | 75 470 |
| HBr | 1,06 | 68 520 | 72 630 |
| HJ | 0,65 | 105 790 | 68 760 |

Es ergiebt sich danach der schon von Hrn. Bartoli gezogene Schluss, dass innerhalb der Fehlergrenzen die Werthe von $c$ für die obigen Stoffe gleich sind (bei HBr und HJ können schon secundäre Reactionen mitgewirkt haben), also:

„Die Initialcapacität ($1/c$) ist unabhängig von der Natur des Electrolyts."

Das gleiche Ergebniss liefern für eine Anzahl weiterer Stoffe die Versuche von Hrn. Blondlot[2]), der folgende *relative* Werthe der Initialcapacität angibt:

---

1) W. Hallock, Wied. Ann. **16**. p. 56. 1882.

2) R. Blondlot, l. c.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| d. | $ZnSO_4$ | $CuSO_4$ | NaCl | KJ | $Cu(NO_3)_2$ |
| | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,01 |
| | $NiCl_2$ | HCl verd. | HCl conc. | NaOH | KOH |
| | 1,10 | 0,75 | 1,19 | 1,50 | 1.50 |

wiesen bereits darauf hin, dass bei Blondlot's Ver-
gen ihrer längeren Dauer schon leichter als bei denen
Reactionseinflüsse sich geltend machen konnten.
sind besonders die abweichenden Werthe für die
gen, deren Electrolyse bekanntlich für verschiedene
ion verschiedene secundäre Erscheinungen aufweist.
t nun das Gesetz der Unabhängigkeit der $c$ von der
Electrolyten gilt, ergibt sich, dass das Maximum $P$
sation umgekehrt proportional der Grösse $\beta$. Es
rch $P$ zu einem Maass der „Zersetzbarkeit" des
n, die ja durch unsere „Neutralisationsconstante" $\beta$
hnet ist; je kleiner $P$, um so leichter, d. h. unter
mständen in um so grösserer Menge wird der ge-
zersetzt.

s folgt weiter:

*die von Hrn. Le Blanc bestimmten kritischen Werthe*
*motorischen Kraft genügend genau mit dem Maximum*

Wir können nunmehr auch die bei rein condensatorischer Ladung durch eine electromotorische Kraft $A < P$ insgesammt neutralisirte Ionenmenge berechnen; sie ergiebt sich nach Gleichung (18) für 1 qcm und $A = P/2$ zu

$$R = \frac{1}{\beta \varepsilon} \left\{ {}^e\log 2 - \frac{1}{2} \right\},$$

danach z. B. bei verdünnter Schwefelsäure zu

$$R = 6 \,.\, 10^{-11} \text{ gr.-Aeq.}$$

Es lässt sich ferner die Geschwindigkeit ermitteln, mit der ohne Diffusionsvorgänge der stationäre Zustand erreicht wird; wir haben uns zu fragen, innerhalb welcher Zeit $t$ $e^{-xt}$ etwa auf $^1/_{1000}$ herabsinkt; nehmen wir z. B. $A - P = 1$ Volt, $W = 10$ Ohm, $s = 5$ qcm, und berechnen für verdünnte Schwefelsäure, also mit $\beta = 33\,000 \text{ cm}^2/\text{Coul.}$, so finden wir:

$$x = 660 \text{ sec}^{-1},$$

danach die gesuchte Zeit $t$ rund 0,01 Sec., übrigens proportional dem Widerstande $W$.

Was die sonstigen Angaben über das Maximum der Polarisation von Platinelectroden in Schwefelsäure betrifft, so weichen dieselben bekanntlich, selbst wenn man sich auf den Fall plattenförmiger Electroden beschränkt, noch ziemlich voneinander ab. Nach Bartoli's Versuchen scheint die Concentration der Säure wesentlichen Einfluss zu haben, und man wird darum in neuen Untersuchungen diesem Punkte grössere Aufmerksamkeit zuwenden müssen. Zur Messung werden solche Methoden vorzuziehen sein, die neben $P$ auch noch die zweite Constante $\beta$ liefern, bei denen aber die complicirenden Nebenvorgänge nach Möglichkeit beschränkt und vermieden sind.

Für die Grössen, die in unseren Rechnungen den Einfluss dieser letzteren messen sollen, insbesondere für die Constante $a$, lässt sich aus einigen vorliegenden Angaben wenigstens die Grössenordnung in absolutem Maasse angeben:

Lässt man ein geladenes Voltameter ungeschlossen sich entladen, also mit $W = \infty$, so klingt nach Gleichung (46) seine Spannung gemäss dem Gesetze $p = p_0 \, e^{-at}$ ab. Bei einem solchen Versuche mit einem Schwefelsäurevoltameter fand

ein[1]) während 0,002 Sec. eine Abnahme um etwa
aus folgt:

$$a = 5\,\mathrm{sec}^{-1}.$$

a lassen sich ferner aus der Intensität des
" Stromes berechnen nach unserer für kleine
ische Kraft gültigen Formel

$$J_0 = \frac{A\,a\,s}{c},$$

le eine Electrode gegen die andere sehr gross, so-
Stelle von $c$ tritt:

$$J_0 = \frac{2\,A\,a\,s}{c},$$

$$a = \frac{J_0\,c}{2\,A\,s}.$$

Arons[2]) an, dass bei einem seiner Versuche für
= 1 Volt. sich $J_0 = 10^{-5}$ Amp. ergab; $s$ ist auf
[2] zu schätzen, danach

$$a = 0{,}25\,\mathrm{sec}^{-1}.$$

rosse Bedeutung kommt unzweifelhaft der Con-

etwa 0,3 Dan., im Benzin 0,8 Dan. beträgt". Auch neuer Messungen von Hrn. Bouty[5]) sind wohl noch zu wenig sicher und klar. Die Frage lässt sich also noch nicht beantworten.

---

Ich hoffe, dass die Gesetze, die im vorstehenden aus wohlbestimmten Grundannahmen entwickelt sind, zur übersichtlichen Darstellung der Polarisationserscheinungen wesentlich beitragen und damit jene Grundvorstellungen als annehmbar erscheinen lassen. Diese werden freilich noch mancher Erweiterung bedürfen, namentlich, was die mehr chemische Seite der Frage anlangt. Im übrigen muss es eingehenden experimentellen Untersuchungen vorbehalten bleiben, die Entwickelungen noch weiter zu prüfen und die Werthe der Constanten besser und in weiterem Umfange zu bestimmen, als es bisher geschehen ist. Ich bin selbst mit Versuchen in dieser Richtung beschäftigt.

Leipzig, Phys. Inst. d. Univ., August 1893.

1) E. Bouty, Compt. rend. **116**. p. 691. 1893.

## Einige Formen von Tauchelectroden
## iderstandsbestimmung in Electrolyten;
### von F. Kohlrausch.

(Hierzu Taf. V Fig. 1—3.)

---

n bequem oder sonst vortheilhaft sein, die electrische
it von Flüssigkeiten zu bestimmen, ohne die letz-
hren Flaschen etc. ausgiessen zu müssen.
lgenden Formen von Electrodenpaaren, die man ein-
s Gefäss mit der Flüssigkeit eintaucht, machen Ge-
der Thatsache [1]), dass man gut platinirte Electroden
kleiner wählen kann als gewöhnlich, ohne Fehler
risation befürchten zu müssen.
ie Zuleitungen zu den Electroden habe ich gläserne
pillaren äusserst zweckmässig gefunden, welche
ling in Gehlberg auf meine Veranlassung herzu-

umbiegen und bis auf einen kleinen zusammenhaltenden Rest an dem Knick durchfeilen. Dann kann man sie bei dem Einschmelzen mit einer (eisernen) Pincette noch gemeinsam fassen und nachher trennen und zurechtbiegen.

Schliesslich bläst man über das Doppelrohr das unten offene, oben mit einer kleinen Oeffnung versehene Schutzrohr, welches die Electroden vor mechanischer Verletzung hütet, ausserdem aber bewirkt, dass nicht Stromlinien austreten, die von der Tiefe des Eintauchens oder der Breite der Flüssig- abhängen.

Die bei dem Blasen in die Röhren gelangte Feuchtigkeit beseitigt man mit der Wasserluftpumpe.

Die Zuleitung zu den Electroden wird, wie bei den Widerstandsgefässen von Arrhenius, durch Quecksilber vermittelt, welches man mittels Schleudern von Luftblasen befreit. Zum ersten Einfüllen dient ein über das obere offene Ende der Doppelcapillare geschobenes Stückchen Gummischlauch mit etwas Quecksilber, welches eindringt, nachdem man mit dem Munde oder der Wasserluftpumpe etwas Luft ausgesogen hat.

Kupferdrähte, die man oben mit Guttapercha, Marineleim, Wachs und Colofonium oder dgl. einkittet, leiten den Strom zum Quecksilber.

Die Röhren wählt man so lang (20 bis 30 cm), wie es die Bequemlichkeit für das Einführen in die Flaschen etc. erfordert.

Gut platinirte Electroden von 1 mm Abstand sind für reines Wasser (100 000 Ohm im Durchschnitt) bis zu etwa $^1/_{100}$-Normal-Salzlösungen (100 Ohm im Durchschnitt) brauchbar. Das Tonminimum büsst im letzteren Falle durch die Polarisation an Schärfe ein, aber nicht so viel, dass man nicht noch auf $^1/_{1000}$ sicher messen könnte. Electroden von 10 mm Abstand reichen bis etwa $^1/_{10}$ normal. Im letzteren Fall macht man, um austretende Stromlinien zu vermeiden, das Schutzrohr unten etwas länger oder enger.

Natürlich steht, ausser der etwaigen Enge der Flaschenhälse, nichts im Wege, die Dimensionen der Electroden und die Abstände zu vergrössern, wodurch das Minimum cet. par. besser wird.

Verfügt man nur über eine kleine Flüssigkeitsmenge, so kann man dieselbe in einen Reagircylinder füllen; man kann auch die kleine Oeffnung des Schutzrohres verstöpseln, die Vorrichtung umkehren und sie als Gefäss verwenden.

2. *Cylindertauchelectroden für sehr schlecht leitende Flüssigkeiten, z. B. für Wasser* (Fig. 2). Die unter 1 beschriebenen Electroden geben bei der Untersuchung von Wasser Widerstände etwa bis 100 000 Ohm, die man ohne einen recht langen Brückendraht schlecht bestimmen kann. Grosse ebene Electroden mit etwa 1 mm Abstand sind wegen kleiner Formveränderungen leicht inconstant. In folgender Weise kann man diesen Uebelständen durch concentrische Electroden abhelfen.

Das Doppelcapillarrohr wird an einer Stelle durch Aufblasen oder durch Umlegen eines Ringes von Einschmelzglas um reichlich 1 mm verdickt. Bis unter diese Stelle schiebt man über das Rohr einen gut passenden Cylinder von dünnen Platinblech, den ich durch Verlöten mit Gold leicht hergestellt habe. Macht man die Weite desselben etwas knapp, so gelingt es, unter Benutzung der immer etwas konischen Form des Glasrohres, durch Reiben mit einem blanken Eisen während des Aufschiebens den Cylinder gerade passend auszuweiten. Alsdann wird der angeschweisste Zuleitungsdraht durch eine dicht unter dem Cylinder in eine der Capillaren geblasene Oeffnung eingeschmolzen und daselbst zugleich durch Aufblasen oder mit umgelegtem Glas eine Verdickung der Röhre bewirkt, so wie die obere.[1])

Nun verfertigt man einen 15 mm längeren Cylinder aus nicht zu schwachen Blech, welcher sich über die Verdickungen schieben lässt, versieht denselben oben und unten mit einigen Löchern zur Circulation, schiebt ihn über, befestigt ihn nöthigen-

---

1) Das nothwendige sorgfältige Kühlen ist wegen des Brüchigwerdens des Platins nicht gut in der russenden Flamme vorzunehmen. Ein gewöhnlicher Gasargandbrenner, der dicht über seinem Cylinder das Glas noch weich werden lässt, eignet sich zum Kühlen sehr gut, indem man nach und nach die Flammen kleiner dreht oder mit dem Glase höher hinaufgeht. (Auch zum Biegen dünner Röhren kann der Raum über einem Argandcylinder mit seiner gleichmässigen Temperatur oft angenehmer sein, als die russende Flamme.)

falls durch Umbiegen seiner Enden über die Verdickungen und durch Anbinden mit Draht und schmilzt seinen Draht in die zweite Capillare ein. Schliesslich kann ein Schutzrohr gegen mechanische Verletzungen umgelegt werden wie bei 1. Die Zuleitungen werden ebenso hergestellt wie dort.

So hergestellte Electroden, von denen die innere 3 cm lang war, hatten eine Quecksilbercapacität von $8 . 10^{-7}$ Ohm; sehr reines Wasser gibt also einen Widerstand von höchstens 10,000 Ohm, der sich noch mit gewöhnlichen Mitteln bestimmen lässt. Die kleine Brücke[1]) z. B., welche Hartmann und Braun verfertigen, reicht aus.

Allerdings müssen diese Electroden nach der Herstellung, oder wenn sie in einer besser leitendenden Flüssigkeit gewesen sind, von den zwischen die innere Electrode und das Glas gedrungenen leitenden Theilen durch längeres Auswässern, am besten warm, befreit werden.

Um dies zu vermeiden, habe ich auch Cylinderelectroden verfertigt, von denen auch die innere nicht fest auf dem Glase aufsitzt und Circulationsöffnungen hat. Dies ist aber umständlicher.

Ueberhaupt ist die Herstellung dieser Electroden weniger leicht als die der unter 1 beschriebenen.

3. *Tauchelectroden für gut leitende Flüssigkeiten* (Fig. 3). Solche sind wieder leicht anzufertigen. Man befestigt einfach zwei dünne (2 cm lange) Bleche in geeignetem Abstande (5 bis 10 cm) von einander auf dem Glasrohr, wobei es genügt, dieselben umzuwickeln und je an zwei Stellen mit dünnem Platindraht festzubinden. Die Lage wird hierdurch und durch die beiden in die Capillare eingeschmolzenen Zuleitungsdrähte hinreichend gesichert. Die Bleche werden gut platinirt.

Die Widerstandscapacität wird durch den Abstand der Electroden und die Weite des überzuschmelzenden Schutzrohres bestimmt, innerhalb dessen der Strom übergeht. (Die obere Oeffnung des Schutzrohres ist hier selbstverständlich

---

1) F. K., Zeitsch. d. Electrotechn. Vereins in Wien. Dec. 1883. Ich habe die Hrn. Hartmann und Braun veranlasst, den Widerständen ein Stück von 10 000 Ohm, nach Chaperon unifilar alternirend gewickelt, hinzuzufügen.

ıtauchen). Soll das Rohr für sehr gut leitende
dienen, so kann man das Schutzrohr zwischen,
Electroden einengen, so wie in der Zeichnung.
ctrodenflächen werden freilich bei dieser Gestalt
ıässig für den Strom ausgenutzt, aber die Er-
, dass man die gegen die Polarisation nothwendige
sse mit dem Obigen erreicht.

ıurg, Nov. 1893.

---

[redacted]

## 5. *Ueber haltbare dünne Blättchen mit Newton'schen Ringen; von F. Kohlrausch.*

Die in der vorigen Mittheilung benutzten Doppelcapillarröhren geben bei dem Aufblasen vor der Lampe eine Kugel mit einer Scheidewand; die Mitte der letzteren pflegt unter der Wirkung der spannenden Kräfte während des Aufblasens sich zu grosser Feinheit auszustrecken und die Membran zeigt dann recht lichtstarke Farbenringe. Die Feinheit steigert sich mit der Höhe der angewandten Temperatur. Wenn man zuerst eine kleine Kugel (1 cm Halbmesser) bläst, diese wieder erhitzt und dann zu 3 bis 4 cm aufbläst, so können innerhalb der Farbenringe Flächen bis zu etwa 6 qcm entstehen, welche fast kein Licht mehr reflectiren, deren Dicke also nach Hunderttausendsteln eines Millimeters zählt. Doch hielten diese Membrane sich immer höchstens einige Stunden; die kleinen Bewegungen, welche bei der geringsten Erschütterung in ihnen vorhanden sind, werden das schliessliche Brechen an einer Stelle und dann das Auseinanderplatzen oder -rollen bewirken. Kleinere derartige Flächen sind etwas beständiger, pflegen aber ebenfalls nicht dauernd zu halten.

In der Regel schliessen sich hieran die Farben in der bekannten Reihenfolge continuirlich an. Aber auch einen scharf begrenzten *schwarzen Fleck* von 6—7 mm Durchmesser habe ich erhalten, der auf dem grössten Theile seines Randes an ein Weiss erster Ordnung, auch mit der Lupe gesehen, merklich direct anstösst. Man hält denselben beim ersten Anblick für ein Loch in der Membran; auf dunklem Hintergrunde aber bemerkt man noch eine ganz schwache Spur von Lichtreflex. Ich erinnere mich nicht, in Flüssigkeitshäutchen schwarze Flecke von solcher Ausdehnung gesehen zu haben. Das Aussehen ist über die ganze Fläche gleich.

Dass dieser scharf begrenzte Fleck haltbar ist, während diejenigen, welche allmählich in die dickeren Theile verlaufen, nach einiger Zeit zerstört sind, stimmt mit den Erfahrungen von Reinold und Rücker[1]) über die Haltbarkeit der schwarzen Flecke in Seifenblasen. Etwas überraschend ist es immer-

1) Reinold u. Rücker, Phil. Trans. 177. p. 627. 1886.

tarr gewordene Membrane diese Eigenschaft der theilen scheinen.

ftretenden Farben sind bei Glas etwa doppelt so ls bei Wasser. Auch im durchfallenden Licht nigen zweiter und dritter Ordnung, besonders bei altung der Lamelle vor eine kleine helle Fläche fällige Erscheinung hervor.

rstellung der Blättchen betreffend soll noch auf-macht werden darauf, dass man die in die Kugeln euchtigkeit, welche sonst nach dem Abkühlen trübt, bis dreimaliges Evacuiren mit der Wasserluftpumpe henschaltung eines Trockenrohres entfernt. Als-lzt man die Kugel an einer vorher verdünnten Rohres ab. Je dünner die Blättchen sind, desto st der Luftwechsel vorzunehmen, damit dieselben unsymmetrischen Druck zerstört werden.

ttchen sind so biegsam, dass sie schon durch ein-ärmen der Kugel mit der Hand oder durch Be-h aufblähen.

en ganz eben zu erhalten, gelingt nicht. Bei der der äusseren Wände bilden sich *Faltungen*, welche

## 6. *Einige Versuche über die sogenannte Wasserfallelectricität; von K. Wesendonck.*

(Hierzu Taf. V Fig. 4—6.)

---

Bei Gelegenheit der Versuche über Electricitätsentwickelung durch Reibung von Gasen an Metallen, sah ich mich veranlasst, auch der Reibung von Wasser an festen Körpern einige Aufmerksamkeit zu schenken. Zufällig gebildetes Wasser[1]), wenn von einem Gasstrome heftig in Bewegung gebracht, machte sich in zwei Fällen durch starke Erregung negativer Electricität recht störend bemerkbar; nach dem Vorgange von Faraday und Sohncke angestellte zahlreiche Versuche über die Wirkungen von Nebeltheilchen[2]), die beim Entspannen von Luft gebildet gegen ein isolirtes Metallstück getrieben werden, bewirkten, wie zu erwarten, recht starke Effecte.[3]) Dies gab denn Veranlassung gelegentlich der Frage näher zu treten, ob stärkere Electricitätsbildung auch sich einstelle bei Reibung zwischen isolirtem Metall und einem Wasserstrahl, oder dem Wasserstaube eines durch einen Blasebalg in Gang gesetzten metallenen abgeleiteten Zerstäubers[4]), weiter bei Wasser, welches von einem mässig starken Gasstrome gegen ein Metallstück getrieben wird. Es kam hierbei hauptsächlich nur darauf an, nachzusehen, ob beim Anprallen solcher nicht allzuheftig bewegter Wassertheilchen gegen das noch trockene Metall schon *stärkere Ladungen* erzielt werden können. Der Erfolg war in Uebereinstimmung mit den Hrn. Elster und Geitel selbst bei Verwendung von destillirtem Wasser ein wesentlich negativer, es zeigten sich nur sehr ge-

---

1) Wied. Ann. 47. p. 544 u. p. 554. 1892.

2) Wied. Ann. 47. p. 559—562. 1892.

3) Eine kreisrunde Metallscheibe von 6 cm Durchmesser ergab, wenn von einem reichlich feuchten Entspannungsstrom getroffen, am Exner'schen Electrometer einen grossen positiven Ausschlag.

4) Dieser gehörte zu einem sogenannten Inhalationsapparate, wie sie zu Heilzwecken Verwendung finden.

ganz unbestimmte Bewegungen [1]) des Electrometers,
Anbetracht der vorhandenen mannigfachen Fehler-
ine constant eintretende Ausschläge [2]), wie sie z. B.
dem Verstäuber erhalten wurden, keine weitere
fanden, zumal eine eingehendere Untersuchung der
eibung damals nicht in der Absicht lag. Auch war
lung der Apparate in einem Metallkasten, um In-
ens der Umgebung zu verhüten, für länger an-
nd kräftige Spritzversuche wenig geeignet, da die
Stützen unter solchen Umständen leicht feucht werden.
her die schönen Versuche [3]) des Hrn. Lenard be-
len, erregten sie mein grösstes Interesse, war ja
elben nicht nur eine *neue ergiebige*, *bisher merk-*
*ise anscheinend ganz unbekannt* [4]) *gebliebene Electricitäts-*
edeckt worden, deren Wichtigkeit für das Verständ-
ser meteorologischer Erscheinungen auf der Hand
ern sind die betreffenden Untersuchungen auch noch
*besonderer theoretischer Bedeutung*, wegen der sich
benden Erklärung der beobachteten Erscheinungen
rische Contactwirkung zwischen Flüssigkeit und um-
Gase. Da sich nämlich einmal Reibung als Ur-

Zusammenfliessen von Tropfen der Fall, werde dann negativ geladene Luft hinweggetrieben, während die entsprechende positive Electricität in der Flüssigkeit verbleibe. In der That versteht es Hr. Lenard gut, seine Auffassung der betreffenden Erscheinungen recht plausibel zu machen, nur erschien mir nicht völlig erwiesen, ob nicht doch noch Reibung zwischen sehr kleinen stark gekrümmten Tröpfchen und ebenen resp. erheblich weniger gekrümmten Flüssigkeitsoberflächen wenigstens mit im Spiele [1]) sei. Solche minimale Partikelchen können ja von dem Luftstrome mitgeführt, lange mit diesem vereinigt bleiben, während grössere Tröpfchen sich davon trennen. Daher erschien es mir nicht ganz ohne Interesse, neben einer Wiederholung einiger der von Hrn. Lenard angestellten Untersuchungen, auch eine Reihe von Experimenten darüber vorzunehmen, ob längs Wasserflächen hingleitender Nebel bemerkenswerthe clectrische Phänomene zeige. Es hat sich dabei wesentlich nur eine *Bestätigung der Lenard'schen Beobachtungeu ergeben.* Da aber unsere Kenntniss der Wasserfallelectricität noch sehr jung ist und die vorliegenden Versuche eine einigermaassen andere, zum Theil recht einfache, und wie mir scheint lehrreiche Wiederholung der Lenard'schen Untersuchungen gestatten, so seien dieselben in dem Folgenden kurz wiedergegeben. [2])

Es gelang zunächst leicht mittelst einer durch die Berliner Wasserleitung gespeisten Brause, aus der das Wasser in eine metallene Badewanne hineinstürzte, und einem daneben aufgestellten mit Flammencollector versehenen Exner'schen Electroskope die l. c. p. 588 angeführten Resultat ein eclatanter Weise zu bestätigen. Sehr bald divergirten die Aluminiumblättchen mit negativer Electricität bis zur Entladung, um aufs Neue auseinanderzugehen, sich wieder zu entladen etc. Ebenso wurde der l. c. p. 606 beschriebene und Taf. III Fig. 6 abgebildete Versuch bei Verwendung eines allerdings einigermaassen provisorisch zusammengestellten Apparates bis auf

1) Allerdings sprechen gegen eine solche Erklärung die l. c. p. 596 mit getheilten Beobachtungen. Eine electromotorische Wirkung zwischen ebenen und gekrümmten Quecksilberflächen hat Des Coudres, Wied. Ann. **46.** p. 292. 1892 nachgewiesen.

2) Die meisten der hier beschriebenen Versuche wurden im Sommer 1893 angestellt.

einen Punkt mit vollständigem Erfolge wiederholt. Während das obere Gefäss, aus dem das destillirte Wasser unter dem Drucke comprimirter Luft durch eine feine Glasspitze ausströmte, keine Ladung zeigte, auch wenn bei möglichst starkem Drucke und langanhaltendem Ausströmen gearbeitet wurde, fand sich der mit einer Auffangeplatte versehene Zinkeimer, in welchen der Strahl sich ergoss, sehr bald *stark positiv*, wie das damit verbundene Exner'schen Electroskop anzeigte. Merkwürdigerweise ergab Verbindung des Eimers mit dem oberen Gefässe ohne angebbaren Grund stets und zwar etwas schwächere negative Ladung auch bei sorgfältig wiederholten Versuchen. Da die Zusammenstellung wie gesagt nur eine provisorische war, wurde dieses eigenthümliche Verhalten nicht weiter untersucht, zumal ja die beiden angeführten Versuche die Richtigkeit der Wesentlichen von Hrn. Lenard's Angaben vollkommen bestätigten, *nähmlich die negative Ladung der Atmosphäre* (Brauseversuch) und *die positive eines getroffenen starren Körpers.* Nunmehr wurde noch der l. c. unter Nr. 38, p. 621 u. ff. beschriebene und Fig. 8 Taf. III abgebildete Versuch angestellt. den Hr. Lenard nebst einem solchen mit einzelnen fallenden Tropfen als am reinsten die Erscheinungen wiedergebend bezeichnet.[1]) Ein dem angegeben ganz ähnlicher Apparat wurde construirt, wobei der die untere Wanne mit dem Tropfgefäss verbindende Draht mit einem Thomson'schen Quadrantelectrometer communicirte. Zur objectiven Ablesung der Bewegungen des ebenen Spiegels diente die dem Instrument beigegebene Skala (in etwa 1 m Entfernung), auf deren Mitte mit Hülfe einer Convexlinse das Bild eines beleuchteten Drahtes entworfen wurde. Ungefähr 50 Theilstriche entsprechen einem hohen Daniell.[2]) Liess man nun aus dem an Seidenfäden aufgehängten Tropfgefäss durch ein kleines mit Hahn verschliessbare am Ende ca. 1 mm weite messingenes Ausflussröhrchen Wasser in die Wanne hinabströmen, so ergab sich nach kurzer Zeit eine kleine positive Bewegung des Lichtzeigers, also in

1) O. Lenard, l. c. p. 635.

2) Diese Empfindlichkeit genügte, da wesentlich *nur energische Bewegungen* in Betracht gezogen werden sollten, von denen nicht anzunehmen, dass sie auf Fehlerquellen beruhen. Von der Mitte zum Ende der Theilung lagen je 500 Theilstriche der Scala.

dem Sinne wie Hr. Lenard gefunden, welche eine Grösse nahe der einem Daniell entsprechenden erreichte. Derselbe Apparat fand nun Verwendung, nachdem das Tropfgefäss entfernt, zu einigen Experimenten, bei denen die Wirkungen von gegen oder über die Wasserfläche hin geblasenen Nebel beobachtet werden sollten. Zur Erzeugung des Wasserstaubes dienten käufliche Zerstäuber, wie sie zur Produktion von Nebeln von Medicamenten, Parfümerien etc. in Gebrauch sind, zumeist ein kleines von Gebr. Fonrobert[1]) bezogenes Instrument, das mit destillirtem Wasser beschickt durch ein Gummigebläse von bekannter Consruction in Thätigkeit gesetzt wurde.[2]) Stellte man den Verstäuber neben der Wanne auf, sodass das Ausflussrohr *c d* (Fig. 4) eben über deren Rand hinüberragte, und liess nun den vor der Mündung sichtbaren *wolkigen Strahl gegen das in der Wanne befindliche destillirte Wasser sprühen, so erreichte man ohne Schwierigkeit, dass der Lichtzeiger positive Ladung angebend aus der Scala verschwand* und sich mittelst eines Papierschirmes noch weit ausserhalb derselben nachweisen liess, so dass Ladungen von 15, 20 und mehr Daniells auftreten konnten.[3]) Hierzu musste allerdings der Verstäuber gut functioniren und recht reichlich Wasserstaub liefern, zumeist wurde zu seinem Betriebe ein eigens angefertigtes kräftiges Gebläse verwendet, doch erhält man auch mit einem gewöhnlichen käuflichen oft gute Resultate. Geringe Verstopfung der Verstäuber, auch wenn dieser dabei scheinbar noch ganz gut arbeitet, setzen die Wirksamkeit stark herunter, es erscheint dringend zu wünschen, dass derselbe in

---

1) Berlin, Leipzigerstr. 30.

2) Bei diesen Verstäubern Fig. 4, Taf. V wird die Flüssigkeit durch eine enge Messingröhre abgetrieben, welche in die weitere und kurze Zinnröhre *c d* sich hineinerstreckt, durch welche von *f* aus die Luft streicht, die Flüssigkeit erfasst und durch eine enge Oeffnung bei *d* dieselbe treibend sie in feine Nebel zertheilt. Solche kann man mit diesem kleinen Instrumente verhältnissmässig leicht und reichlich erzeugen. An *f* wird das Gebläse angesetzt, die Luft, welche nur theilweise bei *e* entweicht drückt das Wasser in dem dicht verschlossenen Gefässe A durch *a b* hinaus.

3) Man erhält übrigens auch starke positive Ladungen wenn man einfach in die trockene Wanne hineinstäubt. Auf der Oberfläche schwimmende Staubtheilchen und dergleichen befördern keineswegs die Electricitätsbildung merklich.

*Zustande erhalten werde*, wenn die Versuche nach
ingen sollen. Dagegen ist es für den Erfolg wesent-
ültig, ob die Metalltheile des Verstäubers abgeleitet,
oder mit der Wanne in Contact sind. In letz-
e musste er natürlich sorgfältig isolirt aufgestellt
d hat man darauf sehr zu achten, dass in Folge
ens die Isolirung nicht leidet. Die Güte der letz-
e man vor jedem wichtigeren Versuche besonders,
mit dem Electrometer verbundenen Apparaten eine
heilt, und deren genügendes Constantbleiben be-
urde. Er ist eine häufige Controlle bei derartigen
dringend geboten, wie leicht zu verstehen. Auch
gebläse kann unter Umständen störende Ableitung
man thut dann gut, es nicht direct an den Ver-
zusetzen, sondern unter Zwischenschaltung einer
die man eventuell von Zeit zu Zeit erhitzt. Die
es Verstäubers befand sich, um Influenz der Um-
vermeiden, stets innerhalb des grossen Drahtkäfigs,
d jener auch ganz im Innern des Schutzkastens. Dass
Durchblasen von Luft allein, oder Ladung des Gummis
eb des Gebläses das Electrometer irgend erheblich
[redacted]

tricität des Letzteren zum Vorschein kommen, wenn Wanne und Verstäuber miteinander verbunden sind. Von einiger Bedeutung war jedoch die Richtung, in welcher der Nebel die Oberfläche des Wassers traf.

*Geschah dies möglichst senkrecht so ergab sich ein merklich langsameres Anwachsen der Ladung als wenn der Nebel der Oberfläche des Wassers in der Wanne thunlichst entlang strich* In ersterem Falle erreicht z. B. der Lichtzeiger cet. par. das Ende der Skala in 37 Secunden, in letzterem schon in 25, und ähnliche Unterschiede ergeben sich wiederholt.[1]) Richtete man indessen die Mündung des Versträubers und also auch den Nebelstrahl schräg in die Höhe, so dass der Wasserstaub eine Art Springbrunnen bildend in die Wanne hinein regnete, so war aber die Wirkung mindestens ebenso stark, wie beim Blasen in nahezu horizontaler Richtung. Auch wenn man möglichst hoch)[2] von oben, etwa durch eine Masche des Drahtkäfiges hindurch den Verstäuber einfach in der Hand haltend, in die Wanne hinabpustet, ergaben sich starke positive Ladungen. Die stärkere Electricitätserregung bei horizontalem Streichen des Wasserstaubes darf also nicht wie man vielleicht anzunehmen geneigt ist, der vermehrten Reibung zwischen Nebel und Wasseroberfläche zugeschrieben werden, man kann dieses Verhalten nach Hrn. Lenard wohl so erklären, dass bei senkrechtem Blasen gegen das Wasser in der Wanne verhältnissmässig viel Luft mit unter dessen Oberfläche gerissen wird, wodurch cet. par. die Erregung kleiner ausfüllt (l. c. p. 600). Einzelne herabhfallende Tropfen, wie das beim Springbrunnenversuch wohl wesentlich der Fall, nehmen viel weniger Luft mit und sind daher auch relativ wirksamer[3]) (l. c. p. 610).

Leitete man die Wanne ab, stellte isolirt innerhalb des

1) Die Bedingung der cet. par. streng zu erfüllen ohne Druckmessungen etc. ist natürlich nicht möglich, indessen kann man bei etwas Uebung dies doch einigermaassen erreichen. Gut thut man, den Windkesselball, bevor das Sprühen beginnt, aufzublasen, indem man den zum Verstäuber führenden Schlauch zuklemmt, und dann erst, wenn ein erwünschter Druck erreicht, die Verbindung mit dem Verstäuber öffnet.

2) Wie schon bemerkt, stand der Verstäuber bei den bisherigen Versuchen möglichst nahe der Wasserfläche, um ein Paralellstreichen des Wasserstaubes über dieselbe hin erreichen zu können.

3) Vgl. auch weiter unten p. 362 Anm. 1.

und mit dem Electrometer verbunden einen Flammen-
uf, wie solche den Exnerschen Electroskopen bei-
rden, *so war es leicht, starke negative Electricität in*
*häre des Schutzkastens nachzuweisen*, wenn bei gut
dem[1]) Verstäuber kräftig Wasserstaub in die Wanne
assen wurde. Die Flamme darf dabei jedoch nicht zu
ler Stelle sich befinden, wo der Wassernebel auftrifft,
e horizontale Entfernung in unseren Versuchen als
er wichtig sich erwies. Manchmal fand sich als
ellung des Lichtes eine gewisse mittlere Höhe, immer
dies nicht der Fall, es stellten sich bisweilen die
Wirkungen ein, wenn der Collector recht nahe und
g über dem Platze angebracht war, wo der Wasser-
ifft. Ein directes Bespritzen der Aufsaugeapparate
ist zu vermeiden einmal wegen möglicher Electri-
g dabei[2]), dann auch weil die Isolation hierbei
t, will man sehr nahe an den Wasserstaub heran-
empfiehlt es sich, den Collector an einem langen
horizontalen Arm zu befestigen, der an einer relativ
Stelle gestützt ist. Negative Electricität bildet sich
reichlich wenn man einfach auf den Boden resp.

*laden aus dem Verstäuber heraus.* Sobald das Licht aber herab geschoben wird, tritt wieder energische negative Ladung auf. Ganz entsprechend Hrn. Lenard's Angaben *entsteht Electricität also erst beim Auftreffen auf den Boden* resp. eine Wasserfläche, *das Vorzeichen der Ladung ist unabhängig* in weitem Umfange *von der Natur des getroffenen Körpers* (Teppich, Tücher, Holz, Metall, Wasser). Dabei überdauert die negative Ladung der Atmosphäre im Innern des Käfigs das Spritzen selbst und verliert sich erst allmählich (wie l. c. p. 588). Stellte man eine gereinigte Messingplatte isolirt in dem Schutzkasten vertical auf, verbindet sie mit dem Electrometer und bläst aus dem Verstäuber Wasser gegen sie, so wird sie sehr stark positiv, der Lichtzeiger eilt geradezu aus der Scala hinaus bis weit jenseits derselben. Führt man den Flammencollector ein, so ergiebt sich wieder starke negative Ladung, besonders in der Richtung, in der die Luft von der Platte wegstreicht. Steht das Licht höher als diese, so zeigt das Electrometer verhältnissmässig wenig negative Bewegung (gegen 5 Daniell z. B.), bei tieferen und gleich hohen Stellungen aber des Collectors erreicht man leicht 20—30 Dan., und ist stets starke negative Ladung nachzuweisen. Auch bei horizontaler Lage der Platte, den isolirenden Griff nach unten gerichtet und Bespritzen von oben, geht die Ladung nur wenig mehr in die Höhe. Man kann die zu bespritzende Platte auch einfach am Verstäuber selbst anbringen, mit der Ausflussröhre metallisch verbunden wie in Fig. 5, wo $\alpha\beta$ ein sorgfältig gereinigtes Neusilberblech bedeutet und der eventuell eine Klemmschraube tragende Stift $y$ die Verbindung mit dem Electrometer ermöglicht. In der Richtung $\beta\,\delta$ ist dann mit dem Flammencollector sehr starke negative Bewegung des Lichtzeigers erhältlich, während die positive Ladung der Platte (auch wenn für sich aufgestellt, wie zuvor die Messingscheibe) sogar mit dem Exner'schen oder einem gewöhnlichen (Beetz'schen) Goldblattelectroskope sichtbar zu machen ist, ersteres Instrument liess Divergenzen bis gegen drei Theilstriche nach jeder Seite hin eintreten (ca. 60 Volt). Den überwiegend grössten Theil des Wasserstaubes sieht man dabei in

1) Dabei ist die Messingplatte abgeleitet.

von $\varepsilon\lambda$ (Fig. 2) im Bogen herabsinken und sich
ch von dem Luftstrome trennen.[1]) *Trifft nun dieser*
*lirten Wassr möglichst befreit den Flammencollector,*
*Electrometer noch immer starke negative Ladungen,*
*ıkende Nebel dagegen erscheint fast gar nicht geladen.*
ıämlich den Verstäuber auf den grossenDrahtkäfig,
kel jetzt abgenommen und durch einen solchen aus
nit passend angebrachtem Ausschnitt ersetzt wor-
ın man den Wasserstaub allein in das Innere des
ns eintreten lassen (Fig. 6). Solcher herabsinkender
t einen möglichst hochstehenden Lichtcollector in-
effens auf den Boden, wie vorhin angegeben, nur
, zeigte sich also eine bedeutende Bewegung des
, wenn die Flamme ganz nahe dem Wasserstaube
äre dies ein Beweis für eine beträchtliche Ladung
. Davon aber fand sich durchaus nichts (etwa
ativ), selbst wenn das Licht bis in den Nebelstrom
wurde, blieben die Ausschläge[2]) von derselben
e wenn man einfach energisch in den Drahtkäfig
den Boden stäubte. *Die von der Platte abprallenden*
*asserpartikelchen sind also,* übereinstimmend mit den
Irn. Lenard's, *in der That nicht die Träger der*

Durch die Maschen des einen ging der Gummischlauch des Gebläses, der andere gestattete der von dem Neusilberblech wegwehenden negativen Luft abzuziehen. Der Wasserstaub gelangt so gut wie alle in den grossen Schutzkasten, direct abtropfendes Wasser wurde von einem untergelegten, abgeleiteten Metalldeckel aufgefangen. Lässt man das von einer angespritzten Metallscheibe absprühende und ablaufende Wasser in die isolirte grosse Wanne unter dem Schutzkasten fliessen, so erhält man nur kleine negative Ausschläge, die nach einiger Zeit abnehmen und sogar zuweilen positiv wurden, auch wenn man das ablaufende Wasser besonders in einem abgeleiteten Metalldeckel auffängt.[1] (Hierbei zeigte sich erst ca. 1 Dan. negative, dann ca. 1 Dan. positive.) Diese Versuche sind indessen nicht direct entscheidend für die Abwesenheit einer negativen Ladung des Nebels, denn beim Auftreffen desselben auf die Wanne kann positive Electricität sich bilden, welche die entgegengesetzte der Wassersträuber compensiren könnte. Bei Isolirung des Deckels, welcher das ablaufende Wasser auffängt, wurden merklich positive Aussschläge erhalten (ca. 6—8 Dan.). Verbindet man daher ein nicht zu flaches metallenes Auffangegefäss mit der angespritzten Platte, so erhält man noch viel grössere Ladungen als sonst, man kann leicht eine ganz starke Divergenz mit positiver Electricität der Goldblättchen so erreichen, wenn dem Verstäuber eine günstige Lage ertheilt wird, auf deren Einfluss ja bereits aufmerksam gemacht worden ist. Dasselbe Resultat erhält man aber auch, wenn man einfach in ein solches mit einem Electroskop verbundenes Auffangegefäss kräftig hineinstäubt, wobei dieses Wasser enthalten oder auch trocken sein kann.[2] *Man kann sich so in sehr bequemer Weise von der Existenz der Wasserfallelectricität über-*

---

1) Dadurch sollte die Erregung positiver Electricität beim Fallen von Tropfen vermieden werden.

2) Da eventuell das Rosten der bei den Experimenten angewandten Metalltheile Bedenken erregen könnte, so sind die Versuche mit demselben Erfolge wie bisher kürzlich mit einem Verstäuber, dessen enges Rohr aus Silber gefertigt und dessen übrige metallene Theile versilbert, wiederholt worden, indem man in eine gereinigte Silberwanne hineinstäubte. Füllt man den Verstäuber mit etwas absolutem Alkohol und verstäubt ihn, so kann man jenen im Innern reinigen und trocknen, auch dasselbe noch mit Petroläther thun, um möglichst Fett zu entfernen.

*p. dieselbe anderen demonstriren.* Es ist aber auch
hne Verstäuber gute Wirkungen zu erhalten mit
*ernen Spritzflasche*[1]), deren zu einer feinen Spitze aus-
, ebenfalls gläsernem Ausflussrohr, ein kräftiger Strahl
Nur darf man erst den in Tropfen zerfallenen
elben die Scheibe treffen lassen. Dann gibt das
'sche Electrometer starke positive Ladungen, ein
llector ebenso negative der Atmosphäre.
t man die Spritzflasche drehend etwas hin und her,
Wassertropfen bei schmalem Strahl nicht immer
telle treffen, so lässt sich die Wirkung noch be-
rstärken und leicht mit einem gewöhnlichen, resp.
en Electroskope nachweisen. Beim Stillstehen der
he nimmt dann die Divergenz trotz fortgesetzten
s des Strahles wieder ab. Noch stärkere Ladung
h wiederum, wenn das ablaufende Wasser in einem
bespritzten Scheibe verbundenen Metallgefäss auf-
wird. Der zusammenhängende Theil des Strahles
am Thomson'schen Electrometer keinen Effect[2]),
kaum 3 Dan. positiv bei stärkstem und anhaltenden
ielt. Uebrigens gibt auch eine recht feine, mit der
ung direct verbundene Glasspitze, wenn man den

wegung des Lichtzeigers, auch wenn die Aufstellung innerhalb des Schutzkastens geschieht, äussere Influenz also nicht wirkt. Nach dem Früheren ist aber der ausgeblasene Wasserstaub ungeladen (wenigstens nahezu), es ist also bei den starken negativen Wirkungen, die hier auftreten, Influenz seitens der durch Auftreffen des Strahles auf den Boden oder sonstige feste Gegenstände erregten Electricität zu vermuthen. Diese Annahme wurde durch folgende Versuche näher begründet. Stellt man den Verstäuber, die Ausflussröhre nach unten gerichtet, sodass so gut wie aller Wasserstaub den Boden trifft und keine sonstigen Gegenstände, innerhalb des Schutzkastens einmal möglichst hoch, einmal tief auf, so erhält man im ersten Falle nur eine kleine negative Verschiebung des Lichtzeigers, eine sehr grosse aber im letzteren, obwohl die Vorgänge im Verstäuber dieselben sind in beiden Fällen. Steht dieser hoch, so kann aber nach Früherem die Influenz der beim Auftreffen auf den Boden gebildeten negativen Electricität sich fast gar nicht geltend machen, wohl aber in der tiefen Lage. Bringt man aber eine grössere Holzplatte oder dergleichen in der Nähe des Ausflussrohres passend an, so zeigt sich der Verstäuber auch in der Höhe stark negativ geladen, wenn das Auffangebrett genügend gross und geeignet angebracht ist, um ein Herabsinken der negativ geladenen Theilchen nach dem Boden hin zu vermeiden.

Es liegt nahe, die Electricität, welche bei dem Entspannen von Luft und Auftreffen des so gebildeten Nebels auf eine Metallplatte entsteht, ebenfalls als Wasserfallelectricität im Sinne des Hrn. Lenard zu erklären, soweit dieselbe positiv ist. Indessen ist wohl sicher, nicht allein diese Ursache bei den betreffenden Versuchen wirksam, denn *das Vorzeichen der entstehenden Ladung ist ja sehr abhängig von dem Zustande der getroffenen Oberfläche*, wie aus gewissen Versuchen, welche Verfasser angestellt, hervorgeht.[1]) Man hat es ohne Zweifel dabei auch mit Phänomenen zu thun, die der Reibung verwandt sind und die Wasserfallelectricität an Grösse übertreffen können. Mit den früher benutzten Apperaten[2]) wurden

1) Wied. Ann. 47. p. 561 u. 62. 1892.
2) Wied. Ann. 47. p. 559. 1892.

Experimente derart angestellt, dass man aus dem
isgefäss unter schnellem Oeffnen des Hahnes sich
le feuchte Luft gegen den äusseren trockenen Rand
htkäfig stehenden Wanne richtete, und dann auch
darin befindliche Wasser. Das angeblasene Metall
e Bewegung des Lichtzeigers am Thomson'schen
r (ca. 8—10 Dan.), richtete man den Strom senk-
die Wasserfläche, so entstand auch positive Elec-
r etwas weniger als vorhin (ca. 5 Dan.), noch viel
in die Luft möglichst der Wasseroberfläche ent-
Zur Bildung positiver Ladung ist also Trocken-
troffenen Metalles nicht erforderlich, *der Nebel gibt*
*Wasserfläche treffend positive Electricität, was für*
*rung als Wasserfallelectricität spricht*, die wiederum
*icht* als durch *Reibung* von Nebel an einer Wasser-
*bedingt erscheint.*

---

## 7. *Ueber die Lösung des Magnetisirungsproblems durch Reihen; von A. Wassmuth.*

(Aus den Sitzungsberichten der kais. Akad. der Wissenschaften in Wien. Math.-naturw. Klasse; Bd. 102. Abth. II. a. Februar 1893.)

---

1. Bezeichnet $V$ das inducirende, $Q$ das inducirte und $\varphi = V + Q$ das Gesammtpotential, so erhält man, wenn noch $k$ die Magnetisirungszahl vorstellt, hekanntlich die Componenten des magnetischen Momentes aus:

$$A = -k\frac{d\varphi}{dx}, \qquad B = -k\frac{d\varphi}{dy}, \qquad C = -k\frac{d\varphi}{dz}$$

und die Oberflächendichte:

$$h = k\frac{d\varphi}{dn_i}.$$

Es ist das inducirte Potential:

$$Q = k\int\frac{ds}{r}\,\frac{d(V+Q)}{dn_i}, \tag{1}$$

wo sich die Integration auf die Oberfläche des inducirten Körpers bezieht. Die Lösung des Magnetisirungsproblems läuft also in erster Linie darauf hinaus, aus dieser gewissermaassen transcendenten Gleichung das Oberflächenpotential $Q$, das ausserdem gewisse wohlbekannte Eigenschaften haben muss, zu bestimmen.

Die enormen Schwierigkeiten dieser Aufgabe hatten zuerst Beer[1]) und dann später C. Neumann[2]) und Riecke[3]) darauf geführt, $Q$ durch Reihenentwickelungen auszudrücken, die nach $V$ und aus $V$ gebildeten Functionen fortschreiten. Beer und C. Neumann haben hierzu die bekannte von Green gegebene Gleichung:

$$4\pi V_i = \int V\frac{d\frac{1}{r}}{dn_i}\,ds - \int\frac{ds}{r}\,\frac{dV}{dn_i} \tag{2}$$

---

1) Beer, Electrostatik. p. 155—169.

2) C. Neumann, Logar. Potential. p. 248; L. Weber, Grunert's Arch. 61.

3) Riecke, Wied. Ann. 13. p. 466 et seq. 1881.

ıhrend **Riecke** von der Betrachtung der Kraftröhren
Vill man nach einerlei Methode vorgehen, so ist es
as Gesammtpotential $\varphi$ analog der Gleichung (2)
en und hierzu Gleichung (1) zu addiren. Es wird:

$$+ 4 \pi k) Q_i + 4 \pi k V_i = k \int (Q_s + V_s) \frac{d \frac{1}{r}}{d n_i} d s.$$

man nun von der Gleichung (2) aus und setzt:

$$\frac{ds}{r} \frac{d V}{d n_i} = 4 \pi V_1 , \quad \int \frac{d s}{r} \frac{d V_1}{d n_i} = 4 \pi V_2 \text{ etc.},$$

ı:

$$\begin{cases} V_i + V_1 = \frac{1}{4 \pi} \int V \frac{d \frac{1}{r}}{d n_i} d s , \\ V_1 + V_2 = \frac{1}{4 \pi} \int V_1 \frac{d \frac{1}{r}}{d n_i} d s \text{ etc.} \end{cases}$$

ıs leitet man weiter ab:

$$V + V_1 = \frac{1}{4 \pi} \int V \frac{d \frac{1}{r}}{d n} d s ,$$

gesetzt, so folgt:

$$Q_i + \varrho\, V_i = \frac{\varrho}{4\pi} \int (Q + V) \frac{d\frac{1}{r}}{d n_i}\, d s.$$

Diese Gleichung wird vollständig identisch mit der obigen Gleichung (3), wenn man nur $\varrho = 4\pi k/(1 + 4\pi k)$ nimmt. Die Gleichung (7) stellt die von **Riecke** gefundene, in allen praktischen Fällen convergente[1]) Reihenentwickelung dar.

Multiplicirt man hingegen die Gleichungen (5) der Reihe nach mit $\varkappa$, $\varkappa^2$, $\varkappa^3 \ldots$, addirt sie hierauf und wählt:

$$(8) \qquad Q = \varkappa\, V_1 + \varkappa^2\, V_2 + \varkappa^3\, V_3 \ldots,$$

so stösst man wiederum auf die obige Gleichung (3), sobald man $\varkappa = 4\pi k$ nimmt. Die Gleichung (8) stellt die älteste von **Beer** l. c. p. 159 gegebene Reihenentwickelung dar.

Um auch die von C. **Neumann** gegebene Entwickelung[2]) zu finden, hat man im wesentlichen nach ihm zu setzen:

$$(9) \qquad \int V \frac{d\frac{1}{r}}{d n_i}\, d s = 4\pi\, V_i', \qquad \int V' \frac{d\frac{1}{r}}{d n_i}\, d s = 4\pi\, V'' \text{ etc.}$$

sodass:

$$(10) \qquad V' - V_i = \frac{1}{4\pi} \int \frac{d s}{r} \frac{d V}{d n_i}, \qquad V'' - V' = \frac{1}{4\pi} \int \frac{d s}{r} \frac{d V'}{d n_i} \text{ etc.}$$

ist.

Werden diese Gleichungen der Reihe nach mit $\varkappa$, $\varkappa^2$, $\varkappa^3 \ldots$ multiplicirt, addirt und wird:

$$\varkappa\, V + \varkappa^2\, V' + \varkappa^3\, V'' + \ldots = 4\pi k \,.\, \Phi$$

gesetzt, so folgt:

$$\Phi \,.\, 4\pi k \left[\frac{1}{\varkappa} - 1\right] - V = k \int \frac{d s}{r} \frac{d \Phi}{d n}.$$

Diese Gleichung stimmt mit (1) überein, sobald:

$$4\pi k \left[\frac{1}{\varkappa} - 1\right] = 1, \quad \Phi = Q + V, \text{ d. i. } \varkappa = \frac{4\pi k}{1 + 4\pi k}$$

genommen wird. C. **Neumann's** Entwickelung lautet also:

$$(11) \quad \Phi = Q + V = \frac{1}{1 + 4\pi k} \left[V + \frac{4\pi k}{1 + 4\pi k} V' + \left(\frac{4\pi k}{1 + 4\pi k}\right)^2 V'' + \ldots\right].$$

---

1) **Riecke**, Wied. Ann. **13.** p. 473. 1881.
2) Vgl. **Beer** l. c. p. 162.

vierte, wie es scheint, noch nicht veröffentlichte
wickelung erhält man, indem man sich, ähnlich wie
s (10) die Gleichungen:

$$V' - V = \frac{1}{4\pi}\int \frac{ds}{r}\,\frac{dV}{dn},$$

$$V'' - 2V' + V = \frac{1}{4\pi}\int \frac{ds}{r}\,\frac{d(V' - V)}{dn}$$

$$''' - 3V'' + 3V' - V = \frac{1}{4\pi}\int \frac{ds}{r}\,\frac{d(V'' - 2V' - V)}{dn} \text{ etc.}$$

ieselben der Reihe nach mit $\varrho$, $\varrho^2$, $\varrho^3$ . . . multiplicirt,
und

$$\varrho(V' - V) + \varrho^2(V'' - 2V' + V) + \ldots = \Phi$$

an erhält so:

$$\Phi - V = \frac{\varrho}{4\pi}\int \frac{ds}{r}\,\frac{d\Phi}{dn_i},$$

$\Phi = Q + V$, $\varrho = 4\pi k$ zu setzen.
Reihe lautet:

$$(15a)\qquad \begin{cases} V' - V = V_1 \\ V'' - V' = V_2 + V_1 \\ V''' - V'' = V_3 + 2\,V_2 + V_1 \\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot \end{cases}$$

$$(15b)\qquad \begin{cases} V' = V_1 + V \\ V'' = V_2 + 2\,V_1 + V \\ V''' = V_3 + 3\,V_2 + 3\,V_1 + V \\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot \end{cases}$$

**Man erkennt**, dass die Gleichungen (5) durch (14a), (10) durch (15a), (9) durch (15b) und (14b) oder (12) durch (4) ersetzt werden können. Die vierte Reihenentwickelung (13) fällt, wie man mittels (14b) sieht, mit der Beer'schen Reihe zusammen. Desgleichen geht die Riecke'sche Reihe (7) mit Hülfe von (15a) über in:

$$Q = \varrho\,(V' - V) + \varrho^2\,(V'' - V') + \varrho^3\,(V''' - V'') + \ldots;\quad \varrho = \frac{4\,\pi\,k}{1 + 4\,\pi\,k},$$

woraus sich die C. Neumann'sche Formel:

$$Q + V = (1 - \varrho)\,[V + \varrho\,V' + \varrho_2\,V'' + \ldots]$$

ohne weiteres ergiebt. Man ersieht, dass man es eigentlich nur mit *zwei* Typen von Reihen zu thun hat; auf der einen Seite ist die Beer'sche und die hier als vierte bezeichnete, auf der anderen Seite die von C. Neumann, resp. Riecke[1]) gegebene Entwickelung. Stets ist der Grundgedanke der, $Q$, ausgehend von der Gleichung (2), durch eine Reihe von Oberflächenbelegungen zu erschöpfen.

II. Es ist selbstverständlich kein Zweifel, dass die im Vorhergehenden erwähnten Reihen für das Flächenpotential $Q$ die Thomson'sche Grenzgleichung:

$$(16a)\qquad (1 + 4\,\pi\,k)\,\frac{d\,Q}{d\,n_i} + \frac{d\,Q}{d\,n_a} = -\,4\,\pi\,k\,\frac{d\,V}{d\,n_i}$$

oder

$$(16b)\qquad (1 + 4\,\pi\,k)\,\frac{d\,\varphi}{d\,n_i} + \frac{d\,\varphi}{d\,n_a} = 0$$

befriedigen müssen. Im Nachfolgenden sollen nun Methoden entwickelt werden, aus denen man, *ausgehend von der Thomson'schen Grenzgleichung*, unter gewissen Annahmen auf Reihen-

Riecke l. c. p. 480.

ngen für $Q$ geführt wird. Zu dem Ende soll sowohl
ls (convergente) Reihe von Gliedern, denen gewisse,
h deutbare Bedingungen vorgeschrieben werden,
in. So sei vorerst:

$$(V - \varkappa V_1) + \varkappa (V_1 - \varkappa V_2) + \varkappa^2 (V_2 - \varkappa V_3) + \dots$$
$$U_1 \quad + \quad U_2 \quad + \quad U_3 \quad = \sum_1^\infty U_z$$

rgente Reihe, sodass also die Bedingungsgleichung

$$\frac{dV}{dn_i} + \frac{dV}{dn_a} = \sum_1^\infty \left( \frac{dU_z}{dn_i} + \frac{dU_z}{dn_a} \right) = 0$$

erfüllt ist, welche Bedeutung $V_1$, $V_2$, ... resp. $U_1$,
l die Constante $\varkappa$ auch haben mögen.
n bisher noch willkürlichen Functionen $U_1$, $U_2$ ...
die Bedingung:

$$\frac{dU_z}{dn_i} + \frac{dU_z}{dn_a} = -4\pi k \frac{dU_{z-1}}{dn_i}$$

vorgeschrieben, dass dieselbe für $z = 1, 2, 3, \dots \infty$
e und $U_0 = -V$ (man denke 17 auf Null gebracht)
werde. Die Möglichkeit einer *solchen* Entwickelung

Die Grössen $V_1$, $V_2$, ... erscheinen ebenfalls als Flächenpotentiale, sind aber jetzt nicht mehr willkürlich, sondern jede kann aus der vorhergehenden und schliesslich $V_1$ aus $V$ abgeleitet werden.

In ähnlicher Art sei auch:

$$Q = Q_1 + Q_2 + \ldots = \sum_1^\infty Q_z$$

eine convergente Reihe und $Q_1$, $Q_2$, ... ebenso wie $Q$ selbst Flächenpotentiale, für die die Bedingung:

$$(20) \qquad \frac{d\,Q_z}{d\,n_i} + \frac{d\,Q_z}{d\,n_a} = -\,\varkappa^2 \frac{d\,V_{z-1}}{d\,n_i}, \quad z = 1, 2 \ldots \infty$$

vorgeschrieben werde.

Nun sollen die $Q_z$ die Thomson'sche Gleichung:

$$\sum_1^\infty \left[ (1 + 4\pi k) \frac{d\,Q_z}{d\,n_i} + \frac{d\,Q_z}{d\,n_a} \right] = -\,4\pi k \frac{d\,V}{d\,n_i}$$

befriedigen, d. h. es soll wegen (20):

$$-\,\varkappa \frac{d\,V}{d\,n_i} - \varkappa \left[ \varkappa \frac{d\,V_1}{d\,n_i} + \varkappa^2 \frac{d\,V_2}{d\,n_i} + \ldots + \varkappa^z \frac{d\,V_z}{d\,n_i} + \ldots \right]$$

$$+\,4\pi k \left[ \frac{d\,Q_1}{d\,n_i} + \frac{d\,Q_2}{d\,n_i} + \ldots + \frac{d\,Q_z}{d\,n_i} + \ldots \right] = -\,4\pi k \frac{d\,V}{d\,n_i}$$

sein. Dividirt man durch $4\pi k$, so sieht man, dass sich als Lösung:

$$(21) \qquad \varkappa = 4\pi k, \quad Q_z = \varkappa^z V_z = (4\pi k)^z . V_z,$$

d. i. die Beer'sche Entwickelung:

$$Q = 4\pi k . V_1 + (4\pi k)^2 . V_2 + \ldots$$

ergiebt. Dabei ist nun nach (19):

$$(22) \qquad \frac{d\,V_z}{d\,n_i} + \frac{d\,V_z}{d\,n_a} = -\,\frac{d\,V_{z-1}}{d\,n_i},$$

d. h. $V_z$ erscheint als Flächenpotential mit der Dichte:

$$(23) \qquad \sigma_z = \frac{1}{4\pi} \frac{d\,V_{z-1}}{d\,n_i},$$

oder es muss

$$(24) \qquad V_1 = \frac{1}{4\pi} \int \frac{ds}{r} \frac{d\,V}{d\,n_i}, \quad V_2 = \frac{1}{4\pi} \int \frac{ds}{r} \frac{d\,V_1}{d\,n_i} \text{ etc.}$$

ier gebrauchten Funktionen $V_1$, $V_2$, ... fallen also
oigen (vgl. (4)) vollständig zusammen.

leichung (20) kann auch geschrieben werden:

$$\frac{dQ_z}{dn_i} + \frac{dQ_z}{dn_a} = -4\pi k \frac{dQ_{z-1}}{dn_i}$$

ns eine Beziehung zwischen $Q_z$ und $Q_{z-1}$, die der
$_z$ und $U_{z-1}$ (18) ganz analog ist. Diese Gleichung (25)
für $z = 1$, indem aus $Q_z = \varkappa^z V_z$, $Q_0 = V_0 = V$,
folgt.

nach (18) ein Flächenpotential mit der Dichte

$$k \frac{dU_{z-1}}{dn_i}$$

stellt auch $Q_z$ ein Flächenpotential mit der Dichte

$$k \frac{dQ_{z-1}}{dn_i}$$

rt man die Gleichungen (18) und (25) und setzt:

$$U_z + Q_z = \varphi_z,$$

nan:

Man erhält:

$$\varphi_z = (4\pi k)^{z-1} V_{z-1}, \quad h_z = k \frac{d\varphi_{z-1}}{dn_i} = k\,.\,(4\pi k)^{z-2}\frac{dV_{z-2}}{dn_i}$$

und hat

$$\varphi = V + Q = \varphi_1 + \varphi_2 + \ldots = V + 4\pi k\,.\,V_1 + (4\pi k)^2 V_2 + \ldots$$

und die dazu gehörigen Oberflächendichten aus:

$$h = 0 + k\cdot\frac{dV}{dn_i} + k\,.\,4\pi k\frac{dV_1}{dn_i} + \ldots$$

Das Potential $\varphi_z$, entstanden durch die Belegung mit der Dichte $h_z$, *inducirt* selbst die nächste Dichte $h_{z+1}$.

III. Auf ähnlichem Wege ist es möglich, auch zur zweiten Type der Reihen, zur Riecke-Neumann'schen zu gelangen.

Das inducirende Potential $V$ sei durch die als convergent gedachte Reihe:

$$(27)\quad V = (V - V') + (V' - V'') + \ldots = U' + U'' + \ldots; \qquad U^{(z)} = V^{(z-1)} - V^{(z)}$$

ausgedrückt und den bisher noch unbekannten Functionen $V^{(z)}$ werde die Bedingung:

$$(28)\quad \frac{d[V^{(z-1)} - V^{(z)}]}{dn_i} + \frac{d[V^{(z-1)} - V^{(z)}]}{dn_a} = +\frac{dV^{(z-1)}}{dn_i}$$

die auch die Form:

$$(29)\quad \frac{dU^{(z)}}{dn_i} + \frac{dU^{(z)}}{dn_a} = \frac{dV^{(z-1)}}{dn_i} = -\left[\frac{dU^0}{dn_i} + \frac{dU'}{dn_i} + \ldots + \frac{dU^{(z-1)}}{dn_i}\right].$$

erhalten kann, wenn noch $U^0 = -V$ genommen wird.

Aus (28) ersieht man, dass $V' - V$, $V'' - V'$, ... Flächenpotentiale mit den Dichten:

$$\frac{1}{4\pi}\frac{dV}{dn_i}, \quad \frac{1}{4\pi}\frac{dV'}{dn_i} \ldots$$

sind.

Werden die Abkürzungen:

$$V_1 = \frac{1}{4\pi}\int\frac{ds}{r}\frac{dV}{dn_i}, \quad V_2 = \frac{1}{4\pi}\int\frac{ds}{r}\frac{dV_1}{dn_i} \ldots$$

— es sind also dieselben wie in (24) oder (4) — eingeführt, so folgt:

$$(30)\quad V' = V + V_1;\; V'' = V_2 + 2V_1 + V;\; V''' = V_3 + 3V_2 + 3V_1 + V \text{ etc.}$$

ch $V$ alle übrigen Grössen $V'$, $V''$ ... gegeben sind.
ation aller Gleichungen (28) liefert noch:

$$\sum_1^\infty \frac{d\,V^{(z-1)}}{d\,n_i} = 0,$$

r Gleichung

$$\frac{d\,V}{d\,n_i} + \frac{d\,V}{d\,n_a} = 0$$

ge steht.
üher sei $Q$ durch die convergente Reihe:

$$Q = \sum_1^\infty Q^{(z)}$$

t und sollen die $Q$ die der (29) analoge Bedingung:

$$\frac{d\,Q^{(z)}}{d\,n_i} + \frac{d\,Q^{(z)}}{d\,n_a} = -\varrho^z \frac{d\,V^{(z-1)}}{d\,n_i},$$

noch zu bestimmende Constante ist, erfüllen. Nun
Thomson'sche Grenzgleichung wegen (32):

$$+ \frac{d\,Q'}{d\,n_i} + \dots\Big] - \varrho\left[\frac{d\,V}{d\,n_i} + \varrho\,\frac{d\,V'}{d\,n_i} + \dots\right] = -4\,\pi\,k\,\frac{d\,V}{d\,n_i}.$$

Es ist also:

$$Q = \sum_1^\infty Q_z = - \sum_1^\infty \varrho^z U^{(z)} = - \sum_1^\infty \varrho^z [V^{(z-1)} - V^{(z)}]$$

oder:

$$Q = - \varrho V + \varrho V' - \varrho^2 V' + \varrho^2 V'' - \varrho V'' + \varrho^3 V''' - \dots$$

und

(34) $$\varphi = Q + V = (1 - \varrho)[V + \varrho V' + \varrho^2 V'' + \dots],$$

das ist aber thatsächlich wegen

$$\varrho = \frac{4 \pi k}{1 + 4 \pi k}, \quad 1 - \varrho = \frac{1}{1 + 4 \pi k}$$

nichts anderes als die obige Gleichung (11), d. h. die C. Neumann'sche, resp. bei Einführung der $V_1 \dots$ die Riecke'sche Entwickelung.

Auch hier lassen sinh Formeln entwickeln, die den Aufbau der schliesslichen Dichte aus den einzelnen Theildichten versinnlichen.

Wie man sieht, lassen sich aus der Thomson'schen Grenzzgleichung *alle* bisher bekannten Reihenentwickelungen für $\varphi$ ableiten. Es kommt bei dieser Methode wesentlich darauf an, sowohl das inducirende wie das inducirte Potential ($V$ und $Q$) in Summanden zu zerlegen, die als Flächenpotentiale gewisse Bedingungen ((18) und (20), (29) und (32)) erfüllen. Die Verallgemeinerung der letzteren liegt nahe, und steht zu hoffen, dass man auf diesem Wege zu neuen Entwickelungen gelangen wird, zumal man für das inducirende Potential $V$ Reihenentwickelungen kennt.

IV. Als eine nicht uninteressante Anwendung der obigen Entwickelung in Reihen möge für einen speciellen Fall die Frage erledigt werden, inwieweit sich die Einführung des Begriffes „magnetischer Widerstand“ rechtfertigen[1]) lasse.

Zu dem Ende werde ein Ring (etwa aus Eisen) betrachtet, der an einer Stelle durch eine *schmale* Luftspalte, durch Schnitte, die durch die Axe gehen, unterbrochen und gleichmässig und vollständig mit Draht umwickelt sei.

1) Die folgende Ableitung wurde am 30. März 1892 im naturwiss.-med. Vereine in Innsbruck vorgetragen; veröffentlicht wurde nur das Resultat der Rechnung (vgl. e. g. Phil. Mag., December 1892). In anderer Art behandel du Bois die Frage. du Bois, Phil. Mag., Oct. 1890 und Wied. Ann. **46.** p. 493. 1892.

[redacted] 

[redacted] Luftspalte nicht vorhanden, d. h. der Ring [redacted] so müsste bekanntlich $Q_i = 0$, $\varphi_i = V$ sein; in [redacted] verschwindet zwar $Q_i$ nicht, bleibt aber immer [redacted] Macht man von der in allen praktischen Fällen [redacted] Entwickelung von **Riecke-Neumann** (Glei- [redacted], so ist bis auf Glieder höherer Ordnung:

[redacted] $$\varrho (V - V') = + \varrho V_1 = \frac{k}{1 + 4\pi k} \int \frac{ds}{r} \frac{dV}{dn_i},$$

[redacted] als ein Oberflächenpotential mit der Dichte:

$$h = \frac{k}{K} \frac{dV}{dn_i},$$

[redacted] $h = K$ genommen wird.

[redacted] $h$ tritt nur an den Querschnitten der [redacted] sonst überall (an der Oberfläche des Eisens) [redacted] ist,




[redacted]

Ist $N$ die Zahl aller Kraftlinien, die durch den kreisförmig gedachten Querschnitt $A = R^2 \pi$ des Eisens gehen, so ist die magnetische Inductien:

$$B = \frac{N}{A} = K \cdot \left(- \frac{d\varphi}{dx}\right)$$

oder, wegen

$$\varphi_i = V_i + Q_i = V_i - \frac{k}{K} 4\pi n i [U_1 - U_2]$$

$$- \frac{d\varphi}{dx} = + 4\pi n i + \frac{k}{K} 4\pi n i \left[\frac{dU_1}{dx} - \frac{dU_2}{dx}\right].$$

Nun ist in hinreichender Näherung das Potential $U$ einer Kreisscheibe vom Halbmesser $R$ und der Dichte $+1$ für einen Punkt $xy$, falls die $x$ in die Axe des Kreises fallen (Mascart und Joubert, § 736),

$$U = 2\pi [f_0 + f_1 y^2],$$

wobei

$$u^2 = R^2 + x^2, \quad f_0 = u - x, \quad f_1 = - \frac{1}{4} \frac{d^2 u}{dx^2}$$

gesetzt ist und die Reihe convergirt, wenn $y < u$ ist. Werden die Coordinaten des ins Auge gefassten Punktes $p$ im Eisen in Bezug auf den ersten Kreis mit $x_1$, $y_1$ und in Bezug auf den zweiten mit $x_2 y_2$ bezeichnet, so kann, da beide Belege nur auf sehr nahe Punkte im Eisen wirken, d. h. $x_1$ und $x_2$ klein bleiben, $y_2 = y_1$ und $x_2 - x_1 = \lambda$, d. i. gleich der mittleren Breite der Luftspalte gesetzt werden; es ist eben wegen der Kleinheit der Spalte erlaubt, die beiden Schnitte als zu einander parallel anzunehmen.

Man erhält so bis auf Glieder höherer Ordnung:

(43)
$$\frac{dU_1}{dx} - \frac{dU_2}{dx} = - \frac{2\pi\lambda}{R}$$

oder

$$- \frac{d\varphi}{dx} = 4\pi n i \left[1 - \frac{2\pi\lambda}{R} \cdot \frac{k}{K}\right] = \frac{4\pi n i}{1 + \frac{2\pi\lambda}{R}\frac{k}{K}}.$$

Setzt man noch $n = S/l$, wo $S$ die Zahl aller Windungen und $l$ die ganze mittlere Länge des Ringes bezeichnet, so findet man für die Zahl $N$ der durch den Ring gehenden Kraftlinien den Ausdruck:

(44)
$$N = \frac{4\pi S i}{\frac{l}{K \cdot R^2 \pi} + \frac{2\pi k}{K^2} \frac{l}{R} \cdot \frac{\lambda}{R^2 \pi}} = \frac{4\pi S i}{w_1 + w_2}.$$

Widerstande des Eisens $w_1 = l / K \cdot R^2 \pi$ tritt
ein weiterer Widerstand

$$w_2 = \frac{2 \pi k}{K^2} \frac{l}{R} \cdot \frac{\lambda}{R^2 \pi}$$

lbe ist der Breite $\lambda$ der Luftspalte direct und
nitte derselben umgekehrt proportional und hängt
n Factor

$$\frac{2 \pi k}{K^2} \frac{l}{R}, \text{ der nahe } \frac{1}{K} \left( \frac{l}{2 R} \right)$$

noch $r$ der Radius des Ringes für die Mittellinie
wird der Widerstand der Luftspalte

$$w_2 = \frac{1}{K} \left( \frac{r \pi}{R} \right) \cdot \frac{\lambda}{R^2 \pi}.$$

nan für $\lambda = 0$, d. i. für den geschlossenen Ring
che Induction

$$B_0 = \frac{N_0}{R^2 \pi} = \frac{4 \pi S i}{\frac{l}{K}}$$

oben, die für den geschlitzten Ring, so erhält
iehung

$$B = B_0 \left[ 1 - \frac{2 \pi k}{} \frac{\lambda}{} \right],$$

## 8. *Zur Dispersion der ultrarothen Strahlen im Fluorit; von H. Rubens.*

(Hierzu Taf. V Fig. 7—9.)

---

In zwei früheren Arbeiten[1]) habe ich eine grössere Reihe fester und flüssiger Körper auf ihre Dispersion im ultrarothen Spectralgebiet geprüft und mir dabei die Aufgabe gestellt, zu möglichst grossen Werthen der Wellenlängen zu gelangen. Das Verfahren, welches angewendet wurde, bestand im Erzeugen und Aufsuchen von Interferenzstreifen in einem Wärmespectrum, welches mit Hülfe eines Prismas aus der zu untersuchenden Substanz entworfen war. Durch Oculareinstellung auf die Streifen des sichtbaren Gebietes liessen sich die beiden Constanten[2]) bestimmen, welche über die den Interferenzstreifen des ultrarothen Spectrums zugehörige Wellenlänge Aufschluss geben; die Lage dieser Streifen selbst wurde mit Hülfe eines Linearbolometers ermittelt.

Bei genügender Zahl und Dichte der Interferenzstreifen erwies sich die Methode als ebenso genau, wie diejenige des Hrn. Langley, und war dieser insofern noch überlegen, als sie es gestattete, bedeutend rascher zu arbeiten und hinsichtlich der angewandten Mittel, namentlich in Bezug auf die Energie der Wärmequelle, geringere Anforderungen stellte. Die erhaltenen Zahlenwerthe stimmten recht gut mit den Resultaten überein, welche die Hrn. Langley und Mouton für die Dispersion von Steinsalz und Quarz erhalten hatten, und welche das einzige damals auf diesem Gebiete vorhandene Zahlenmaterial bildeten.

Neuerdings hat nun Hr. Carvallo[3]), ohne von meinen Untersuchungen Kenntniss zu haben, nach einem der Methode von Mouton ähnlichen Verfahren die Dispersion im Fluorit

1) H. Rubens, Wied. Ann. 45. p. 238. 1892 und H. Rubens u. B. W. Snow, Wied. Ann. 46. p. 529. 1892.

2) Die betreffenden beiden Constanten sind 1. Ordnungszahl der Streifen, 2. Dicke der die Interferenz erzeugenden dünnen Luftschicht.

3) Carvallo, Compt. rend. 116. p. 1189. 1893.

ltig bestimmt, ist aber nur bis zu einer Wellen-
1,849*μ* vorgedrungen. Dass er diese verhältniss-
e Grenze nicht zu überschreiten vermochte, war
Eigenschaft seiner Methode, bei welcher die Ein-
ner doppelbrechenden Quarzplatte in den Strahlen-
erlich war, sowie durch die Anwendung von Sonnen-
t. Er vergleicht seine Resultate mit der Dispersions-
Briot, deren vier Constanten er aus seinen
im Ultrarothen und den Bestimmungen des Hrn.
im sichtbaren Spectralgebiete berechnet und findet
en beobachteten und berechneten Werthen der
xponenten ($n$) eine nahezu vollkommene Ueberein-
Ich habe in der folgenden Tabelle diese Zahlen
die gleichen Wellenlängen durch Interpolation aus
den früheren Arbeiten sich ergebenden Werthen
ngsexponenten zusammengestellt. Die Zahlen der
umne hat Hr. Carvallo nach der Briot'schen

$$\frac{1}{n^2} = a + b\,l^{-2} + c\,l^2 + d\,l^{-4}$$

worin $l = \lambda / n$ die Wellenlänge in dem betreffenden
deutet. Für die Constanten gibt Hr. Carvallo

nennen müssen. Die Uebereinstimmung mit den berechneten Werthen ist indessen weniger merkwürdig, da die Briot'sche Gleichung hier nur als Interpolationsformel dient.

Da meine in Gemeinschaft mit Hrn. Snow ausgeführten Dispersionsmessungen sich bei dem Fluorit bis zu weit höheren Wellenlängen erstreckten, hatte ich an der Hand dieser Zahlen ein gutes Mittel, die Briot'sche Formel zu prüfen. Dieselbe gab nun auch, bei Benutzung der von Hrn. Carvallo gegebenen Constanten bis etwa $2,7^{\mu}$ mit meinen Zahlen gute Uebereinstimmung, doch zeigten sich im späteren Verlauf der Dispersionscurve Abweichungen, welche mit wachsender Wellenlänge rasch zunahmen und bereits bei $\lambda = 5^{\mu}$ eine Verschiedenheit der Wellenlänge von 10 Proc. für den gleichen Brechungsindex ergaben.

Im Anfang war ich geneigt, hieraus den Schluss zu ziehen, dass die Briot'sche Formel für weitgehende Extrapolation im Ultrarothen nicht geeignet sei, sondern nur als Interpolationsformel Genügendes leiste. Doch nahm ich mir vor, um hierüber volle Sicherheit zu gewinnen, meine diesbezüglichen Messungen nach Hrn. Langley's Methode zu wiederholen, da die von mir angewendete Methode infolge der ausserordentlich starken Dispersion des Fluorits und der dadurch bedingten sehr beträchtlichen Breite des letzten Interferenzstreifens hier unter äusserst ungünstigen Bedingungen arbeitet, sodass Beobachtungsfehler von der angedeuteten Grösse immerhin möglich waren. Während nämlich bei Bestimmung der Dispersion von Steinsalz, Sylvin etc. die Breite der Interferenzstreifen meist nur wenige Minuten betrug und selbst im äussersten Ultraroth niemals $\frac{1}{2}^{0}$ überstieg, dehnte sich der letzte Interferenzstreifen im Wärmespectrum des Flussspaths, welcher die Dispersion von $\lambda = 4^{\mu}$ bis $\lambda = 8^{\mu}$ ausschliesslich bestimmt, über ein Gebiet von mehr als $2\frac{1}{2}^{0}$ aus. Es ist klar, dass unter diesen Umständen geringe Absorptionen im Apparat eine Verschiebung des aufzusuchenden Wärmemaximums oder Minimums herbeiführen können, welche zu beträchtlichen Fehlern Anlass gibt, umsomehr, als die Energie in diesem Gebiete äusserst gering ist, wodurch die Genauigkeit in der Messung der Ausschläge ohnedies erheblich beeinträchtigt wird. Hr. Snow und ich haben seinerzeit nicht verfehlt, auf

der Ungenauigkeit hinzuweisen[1]) und uns darauf
in diesem Spectralgebiete die Brechungsindices
cimalen anzugeben. Eine Wiederholung der Ver-
der Langley'schen Methode war also hier ge-

eine Versuchsanordnung sowie die Art der Be-
n einigen Punkten von Hrn. Langley's Verfahren
nöchte ich hier etwas näher darauf eingehen. Als
e benutzte ich wieder den Linnemann'schen Zir-
(L Fig. 7), dessen Strahlen durch eine Sylvin-
dem Spalt $s_1$ eines Spectrometers ($A$) zu einem
e des Zirkonplättchens vereinigt werden. Die Ob-
Spectrometers bestanden aus Fluorit, das Tisch-
as zur Erzeugung der Diffractionsspectra dienende
ter ($G$). Das Ocular war aus dem Beobachtungs-
fernt. Hinter diesem Instrument war ein zweites
r ($B$), welches gleichfalls mit Fluoritlinsen ver-
derart aufgestellt, dass sich der Spalt $s_2$ seines
in der Focalebene des ersten Spectrometers be-
s dem Spectrum $n^{ter}$ Ordnung eine sichtbare Linie
llenlänge $\lambda_n$ in sich aufnahm. Auf dem Tischchen
en Spectralapparates befand sich das zu unter-

von ca. $7^1/_2$ Minuten ein; die theoretische Temperaturempfindlichkeit war meist $1{\cdot}5 \times 10^{-5}$ Celsiusgrad pro Millimeter Ausschlag. Als Galvanometer diente zu diesen Versuchen ein Instrument der von Hrn. du Bois und mir kürzlich beschriebene Form.[1])

Für Messungen im Wärmespectrum eignen sich bekanntlich nur solche Diffractionsgitter, deren Constante einen ziemlich hohen Werth besitzt. Auch darf, wenn man im durchgehenden Licht untersuchen will, ein derartiges Gitter nicht auf einer Platte aus Glas oder einem anderen adiathermanen Stoff befestigt sein. Schliesslich ist grosse Regelmässigkeit der Intervalle ein Haupterforderniss, wenn man weit in das Gebiet der langen Wellen eindringen will. Diese Bedingungen fanden sich bei der von Hrn. du Bois und mir zu Polarisationsmessungen benutzten Metalldrahtgittern [2]) in befriedigender Weise erfüllt. Eine genaue Beschreibung der Anfertigungsweise dieser Gitter findet sich in der zweiten der citirten Abhandlungen und ich will daher hier nur erwähnen, dass durch die Art der Herstellung diese Gitter die Eigenschaft erhalten, dass die Breite des freien Zwischenraumes zwischen zwei benachbarten Drähten genau gleich dem Durchmesser des Drahtes also gleich der halben Gitterconstanten wird. Es gilt aber für Gitter, welche die Bedingung erfüllen, der Satz, dass sämmtliche Gitterspectra gerader Ordnungszahl ausfallen und nur die Spectra 1., 3., 5. . . . $(2\,N - 1)^{\text{ter}}$ Ordnung eine von Null verschiedene Intensität besitzen. Dies gilt selbstverständlich nur, wenn die Gitterebene zum Strahlengang senkrecht steht; doch sind bei den nachfolgenden Versuchen die Gitter in keiner anderen Stellung benutzt worden. Ueber die Vertheilung der Energie auf die einzelnen Spectra giebt das folgende Schema Aufschluss. Die Intensität der auffallenden Strahlung ist dabei gleich 1 angenommen.

| Sp. 5. Ordn. | Sp. 3. Ordn. | Sp. 1. Ordn. | Hauptbild. | Sp. 1. Ordn. | Sp. 3. Ordn. | Sp. 5. Ordn. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $\frac{1}{25\,\pi^2}$ | $\frac{1}{9\,\pi^2}$ | $\frac{1}{\pi^2}$ | $\frac{1}{4}$ | $\frac{1}{\pi^2}$ | $\frac{1}{9\,\pi^2}$ | $\frac{1}{25\,\pi^2}$ |

---

1) H. du Bois u. H. Rubens, Wied. Ann. **48**. p. 236. 1893.

2) H. du Bois u. H. Rubens, Wied. Ann. **49**. p. 594. 1893; Naturwissensch. Rundsch. VIII. Jahrg. Nr. 36. 1893.

ahlen sind so angegeben, wie sie sich aus der Diffrac-
e ergeben und nur in erster Annäherung richtig, wie
für das Hauptbild nachwiesen. Zu den definitiven
wurden zwei Gitter verwendet, welche sich von den
rch besondere Regelmässigkeit auszeichneten. Das
r aus Golddraht von 0·0331 mm Durchmesser ge-
ne Constante betrug somit 0·0662 mm. Es ist in
Abhandlung von Hrn. du Bois und mir als $Au_I$
und seine vorzügliche Regelmässigkeit bereits an
e hervorgehoben worden.[1]) Es gab noch im
5. Ordnung genügend scharfe Linien, um zur Be-
der Wellenlänge ausreichend gute optische Ein-
vornehmen zu können. Das zweite Gitter (*b*), vor-
$_I$ bezeichnet, bestand aus 0·0250 mm dicken Kupfer-
d leistete im Spectrum 13. Ordnung in optischer
ngefähr das Gleiche, wie *a* in demjenigen 15. Ord-

ich nun zur Beschreibung der Versuche übergehe,
nicht verfehlen, Hrn. Dr. H. Lehmann, welcher
r Ausführung derselben in liebenswürdigster Weise
war, an dieser Stelle meinen besten Dank aus-

baren Gebiet auf Wellenlängen geaicht; man konnte daher durch Ocularenstellung die Wellenlänge dieser Farbenstreifen, welche ziemlich scharfe Ränder zeigten, genau bestimmen. Man erhielt die Ablenkung:

für den rothen Streifen $\alpha = 31^0\ 30\frac{1}{2}'$
„ „ grünen „ $\alpha = 31^0\ 49\frac{1}{2}'$
„ „ blauen „ $\alpha = 32^0\ 11'$.

Die zugehörigen Wellenlängen waren:

für den rothen Streifen $\lambda_7 = 0{,}648^{\mu}$
„ „ grünen „ $\lambda_9 = 0{,}502^{\mu}$
„ „ blauen „ $\lambda_{11} = 0{,}411^{\mu}$.

Die Wellenlänge des ultrarothen Streifens aus dem Spectrum 1. Ordnung, dessen Lage bolometrisch aufgesucht werden soll berechnet sich hieraus:

$$\lambda_1 = 7 \times 0{,}648^{\mu} = 4{,}536^{\mu}$$
$$\lambda_1 = 9 \times 0{,}502^{\mu} = 4{,}518^{\mu}$$
$$\lambda_1 = 11 \times 0{,}311^{\mu} = 4{,}521^{\mu}$$
$$\lambda_1 = 4{,}52^{\mu}$$

Es wurde nun das ultrarothe Spectrum in der Weise durchsucht, dass man, etwa $\frac{1}{2}^0$ vor der vermutheten Lage des Energiestreifens beginnend in Intervallen von 5 zu 5 Minuten die Energie durch eine Anzahl von Galvanometerausschlägen ($J$) bestimmte. Im vorliegenden Falle ergab sich Folgendes:

| Ablenkung $\alpha$ | Ausschlag $J$ |
|---|---|
| 29° 34′ | 0,5 mm |
| 29° 29′ | 1,0 „ |
| 29° 24′ | 4,5 „ |
| 29° 19′ | 14,0 „ |
| 29° 14′ | 20,0 „ |
| 29° 9′ | 17,0 „ |
| 29° 4′ | 10,0 „ |
| 28° 59′ | 2,0 „ |
| 28° 54′ | 0,75 „ |

Fig. 8 gibt eine graphische Darstellung dieser Energievertheilung. Die Construction der Schwerlinie dieser Kurve liefert eine Gerade, welche der Ordinatenaxe nahezu parallel ist und die Curve bei $\alpha = 29^0\ 13'$ schneidet. Mit Hülfe des

Winkels des Fuoritprismas, welcher gleich 60°0′ vurde, ergiebt sich heraus der zur Wellenlänge rige Brechungsindex $n = 1{,}4045$.

ser Weise wurden an 18 verschiedenen Stellen des Spectrums Messungen von Brechungsexponeten und en vorgenommen[1]); und zwar wurde bei $\lambda = 1{,}98\mu$ ınd in ziemlich gleichen Intervallen mit wachsender e fortgeschritten. Da die ersten Bestimmungen sich ı meinen früheren Messungen anschlossen, habe lassen, für kleinere Wellen als $\lambda = 1{,}98\mu$ Brechungs- nach der Methode von Langley zu bestimmen, r Richtigkeit meiner früheren Messungen vertraut, uch durch die Uebereinstimmung mit den Resultaten arvallo genügend bestätigt sind. Es kommt noch s in diesem Spectralgebiet, in welchem die Inter- en in Intervallen von wenigen Minuten auf einander früher angewandte Methode sicherer und genauer die Langley'sche.

en vorhandenen Mitteln ist es mir nicht gelungen, ispersionsmessungen weiter zu gelangen als bis und zwar waren es besonders drei Umstände, welche

grad entspricht. Ferner begannen die Farbenstreifen, deren Lage zur Bestimmung der Wellenlänge der ultrarothen Linie durch Ocularenstellung gemessen werden musste, bereits in Folge der hohen Ordnungszahl der Spectra, denen sie angehörten und in welchen sich die Fehler des Gitters in erhöhtem Maasse bemerkbar machten, wesentlich unschärfer zu werden. Ein drittes Hindernis war die mit wachsender Wellenlänge immer mehr hervortretende mangelnde Achromasie der Fluoritlinsen. Da es wegen der optischen Ablesungen nöthig war, im sichtbaren Gebiet scharfe Bilder zu haben, musste bei der Aufsuchung des ultrarothen Energiestreifens das mit dem Bolometerocular versehene Beobachtungsfernrohr durch Auszug des Tubus mittelst Trieb verlängert werden, um im Ultrarothen gleichfalls eine scharfe Linie zu erhalten. Diese Manipulation wurde in einer Reihe von Fällen ausgeführt; es zeigte sich jedoch, dass die Energiecurven hierdurch zwar steiler wurden, dass hingegen die Lage des Maximums, beziehungsweise der Schwerlinie vor und nach dem Tubusauszug innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler dieselbe war. Es wurde daher der Tubusauszug meist nur für Wellenlängen, welche $4{,}5^{\mu}$ überschritten in Anwendung gebracht. In diesem Falle wurde auch der Collimator des Spectrometers *A* um ein entsprechendes Stück verlängert. Hierdurch erhielt man zwar ein leichter bestimmbares Wärmemaximum, doch wurden gleichzeitig die Fehler in der Messung der Wellenlänge vergrössert.

Die Fehler bei der Bestimmung des Energiemaximums überschritten bis $\lambda = 4^{\mu}$ und auch späterhin in den meisten Fällen nicht den Betrag von einer Minute. Nur bei $\lambda = 5{,}70^{\mu}$ scheint der Fehler beträchtlich grösser zu sein; doch hat sich hierfür kein genügender Grund auffinden lassen. Die Bestimmung der Wellenlänge ist als auf $^1/_2$ Proc. richtig anzusehen.

In der folgenden Tabelle II sind nun diese sämmtlichen Beobachtungen in Gemeinschaft mit meinen früheren Resultaten, so weit diese ohne Benutzung des letzten Interferenzstreifens erhalten sind, den aus der Briot'schen Formel mittelst der von Hrn. Carvallo gegebenen Constanten berechneten theoretischen Werthen gegenübergestellt. Die erste Spalte, welche als Ueberschrift die Marke *M* trägt, charakterisirt die Methode, welche der betreffenden Bestimmung zu Grund liegt und zwar

Tabelle II.

| $M$ | $\lambda$ | $\alpha$ | $n$ beob. | $n$ ber. | $\delta \cdot 10^4$ |
|---|---|---|---|---|---|
| $H_\gamma$ | 0,434 $\mu$ | 32° 5′ | 1,4398 | 1,4395 | + 3 |
| $F$ | 0,485 „ | 31° 52′ | 1,4372 | 1,4371 | + 1 |
| $D$ | 0,589 „ | 31° 36′ | 1,4340 | 1,4339 | + 1 |
| $C$ | 0,656 „ | 31° 29′ | 1,4325 | 1,4326 | − 1 |
| $a_1$ | 0,807 $\mu$ | 31° 20½′ | 1,4307 | 1,4306 | + 1 |
| $b_1$ | 0,850 „ | 31° 18½′ | 1,4303 | 1,4302 | + 1 |
| $a_2$ | 0,896 „ | 31° 16′ | 1,4299 | 1,4298 | + 1 |
| $b_2$ | 0,950 „ | 31° 13½′ | 1,4294 | 1,4294 | 0 |
| $a_3$ | 1,009 „ | 31° 12′ | 1,4290 | 1,4290 | 0 |
| $b_3$ | 1,076 „ | 31° 10′ | 1,4286 | 1,4286 | 0 |
| $a_4$ | 1,152 „ | 31° 7½′ | 1,4281 | 1,4282 | − 1 |
| $b_4$ | 1,240 „ | 31° 5½′ | 1,4277 | 1,4277 | 0 |
| $a_5$ | 1,345 „ | 31° 3½′ | 1,4272 | 1,4272 | 0 |
| $b_5$ | 1,466 „ | 31° ½′ | 1,4267 | 1,4266 | + 1 |
| $a_6$ | 1,613 „ | 30° 57′ | 1,4260 | 1,4260 | 0 |
| $b_6$ | 1,792 „ | 30° 52½′ | 1,4250 | 1,4251 | − 1 |
| $II_a$ | 1,981 „ | 30° 46½′ | 1,4241 | 1,4242 | − 1 |
| $a_7$ | 2,02 „ | 30° 46′ | 1,4240 | 1,4240 | 0 |
| $b_7$ | 2,30 „ | 30° 39½′ | 1,4224 | 1,4225 | − 1 |

| $M$ |
|---|
| $a_8$ |
| $II_b$ |
| $b_8$ |
| $II_a$ |
| $II_b$ |
| $II_a$ |
| $II_a$ |
| $II_a$ |
| $II_b$ |
| $II_a$ |
| $II_b$ |
| $II_a$ |
| $II_a$ |
| $II_b$ |
| $II_a$ |
| $II_a$ |
| $II_a$ |

bedeuten die Buchstaben $a_\nu$ $b_\nu$, dass die entsprechenden Punkte aus meiner früheren Untersuchung als Minima ($a$) resp. Maxima ($b$) des $\nu^{\text{ten}}$ Interferenzstreifens übernommen sind, die Zeichen $\mathrm{II}_a$ resp. $\mathrm{II}_b$ besagen, dass der entsprechende Punkt neuerdings nach der Methode von Langley mit Hülfe des Goldgitters ($a$) resp. Kupfergitters ($b$) erhalten worden ist.

In Fig. 9, welche eine graphische Darstellung der Tabelle II ist, sind die Punkte $a_\nu$ u. $b_\nu$ durch kleine Kreise ○, die Punkte $\mathrm{II}_a$ durch Kreuze +, die Punkte $\mathrm{II}_b$ durch $*$ wiedergeben. Die gezeichnete glatte Curve ist durch die nach der Briot'schen Formel berechneten Werthe gelegt.

Man bemerkt zunächst, dass die neuen Messungen gut an die alten anschliessen, dass jedoch die ältere Bestimmung bei $\lambda = 3{,}22^\mu$ ($b_8$) bereits merklich fehlerhaft ist und einen zu grossen Brechungsexponenten ergiebt. In demselben Sinne würden auch die mit Hülfe des letzten Interferenzstreifens erhaltenen Werthe abweichen.[1])

Die Tabelle II und in noch auffallenderer Weise die Curve der Fig. 9 zeigen ferner die merkwürdige Thatsache, dass auf dem ganzen untersuchten Gebiet die beobachteten und berechneten Werthe der Brechungsexponenten nahezu vollkommen zusammenfallen. Trotz des enormen Bereichs der Extrapolation schliesst sich die Briot'sche Dispersionsformel bei $\lambda = 6{,}5^\mu$ noch ebenso streng den Beobachtungen an wie im sichtbaren Spectrum und ersten Ultraroth. Wenn man ferner bedenkt, dass das Gültigkeitsbereich dieser Formel sich noch auf die Ergebnisse der Dispersionsmessungen im äussersten ultravioletten Spectrum erstreckt, wie Hr. Ketteler[1]) nachgewiesen hat, so glaube ich, dass man dieselbe unbedenklich

---

1) Ketteler, Wied. Ann. **30.** p. 299. 1887. In einer zweiten Abhandlung (Wied. Ann. **46.** p. 542. 1892) bespricht Hr. Ketteler auch meine Messungen im Wärmespectrum des Flussspath und erwähnt, dass die Constante $k$ seine Dispersionsgleichung

$$n^2 = -k\lambda^2 + a^2 + \frac{M}{\lambda^2} + \frac{N}{\lambda^4}$$

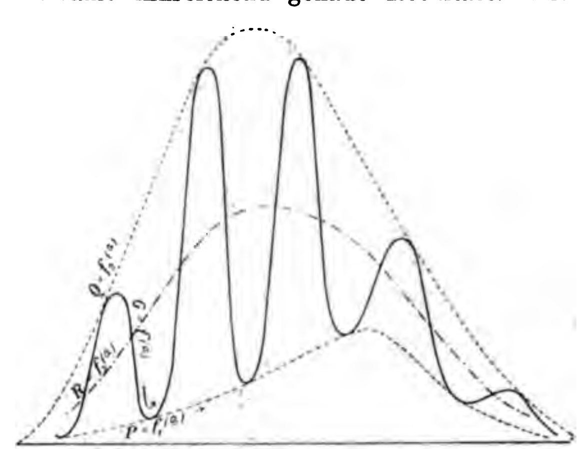
gleich ca. 0,003 (nicht 0,0003, wie wohl nur durch ein Versehen gedruckt ist) gesetzt werden müsse, um Uebereinstimmung mit meinen Beobach tungen zu erzielen. Der genaue Werth ist nach meinen jetzigen Messungen $k = 0{,}00329$.

Beginn des Absorptionsgebietes wird extrapoliren
man nun ohne Schwierigkeit bei Anwendung
rgiequellen in einem durch Fluoritprismen ent-
ergiespectrum bis zu Minimalablenkungen von 23°
ergie nachweisen kann, so ist zu vermuthen, dass
ionsgebiet des Fluorit erst bei Wellen beginnt,
Länge von 9$^\mu$ überschreiten. Auch die Messungen
H. Julius[1]) auf diesem Gebiet lassen das Gleiche
Ich habe daher die Brechungsexponenten und
kungen für $\lambda = 7^\mu$, $8^\mu$, $9^\mu$ und $10^\mu$ mit Hülfe der
Gleichung berechnet und am Schluss der Tabelle
teten Zahlen angefügt. Können auch die so er-
rthe nicht als unbedingt zuverlässig gelten, so
ie angewendete Extrapolation zweifellos auf einer
ndlage als die bisher übliche geradlinige Ver-
er Dispersionscurve des Steinsalzes, ein Extra-
ahren, welches, wie ich früher in Gemeinschaft
ow nachgewiesen habe, bereits in dem Gebiet
$= 5^\mu$ bis $\lambda = 8^\mu$ zu unrichtigen Schlüssen führt.

## Nachtrag.

ferenzstreifen durchzogenen Energiespectrum die Lage der charakteristischen Punkte, deren Wellenlänge $\lambda = K/m$, bez. $= K/m + \frac{1}{2}$ [1]) ist, zu bestimmen. Es geschah dies in der Weise, dass man die Curve der mittleren Energie $R$ construirte, deren Ordinaten das arithmetische Mittel der Umhüllenden $P$ und $Q$ sind und diejenigen Punkte der beobachteten Energiecurve $G$ als die charakteristischen ansah, in welchen die Curve $G$ mit dem senkrecht darüber, bez. darunter befindlichen Curvenelement von $R$ gleiche Richtung hat.

Dieses Verfahren ist, wie ich später in der mit Hrn. Snow [2]) publicirten Arbeit betont habe, nicht streng, liefert aber in allen Fällen der Praxis hinreichend genaue Resultate. Insbesondere ist die Annäherung eine sehr gute, wenn die umhüllenden Curven $P$ und $Q$ nahezu den gleichen Verlauf zeigen, d.h. wenn ihre Ordinaten an allen Stellen ungefähr in demselben festen Verhältniss zu einander stehen.



Statt der Anwendung dieses ziemlich complicirten Verfahrens haben Hr. Snow und ich die Berührungspunkte der Energiecurve $G$ mit den Umhüllenden $P$ und $Q$ ohne weiteres als die charakteristischen Punkte angesehen. Es lässt sich leicht zeigen, dass diese Methode nicht nur, wie die früher angewendete, gute Annäherung liefert, sondern sogar theoretisch vollkommen correct ist.

Die Curve $P = f_1(\alpha)$ gibt uns die an den verschiedenen

1) $m$ = Ordnungszahl des Streifens, $K = 2\,d \cos i$ = doppeltes Product aus der Dicke der reflectirenden Luftschicht in den Cosinus des Einfallswinkels der Strahlen.

2) Snow, Wied. Ann. **46.** p. 582. 1892.

Spectrums vorhandene parasitische Energie, die
diffuser Strahlung, theils von der Unreinheit des
herrührt und welche an der Interferenz nicht theil-
erüber lagert sich ein Energiespectrum, welches
eiden interferirenden Strahlenbüscheln herrührt,
der Vorder- resp. Rückfläche der dünnen Luft-
ectirt werden. Bezeichnet $S = F(\alpha)$ die Energie-
innerhalb eines dieser beiden Strahlenbüschel, und
$. \cos i$ ihr Gangunterschied, so können wir die-
akterisiren durch die Gleichungen

$$y_1 = \sqrt{S} \sin 2\pi \frac{t}{T} \text{ [1]}$$

$$y_2 = \sqrt{S} \sin 2\pi \left(\frac{t}{T} - \frac{K}{\lambda}\right).$$

en sich zu einem Strahl:

$$y = 2\sqrt{S} \cos \frac{\pi K}{\lambda} \sin \pi \left(2\frac{t}{T} - \frac{K}{\lambda}\right).$$

$y$ besitzt die Amplitude $2\sqrt{S} . \cos \pi K/\lambda$, seine
somit $= 4 S \cos^2 \pi K/\lambda$, und diese nimmt für
ren maximalen Betrag, $4 S$, für $\lambda = K/m + \frac{1}{2}$
nalen Werth 0 an. Betrachten wir nun die drei

Es scheint, dass diese von Hrn. Snow und mir beschriebene einfache und correcte Methode zur Aufsuchung der charakteristischen Punkte Hrn. Paschen entgangen ist, denn es ist evident, dass das von ihm zu Absorptionsmessungen benutzte und in diesem speciellen Falle auch theoretisch richtige Verfahren gegenüber dem unserigen für den vorliegenden Fall des von Interferenzstreifen durchzogenen Energiespectrums keine Vorzüge, aber verschiedene Nachtheile besitzt. Es ist umständlicher, denn es macht die Zeichnung der Curve $R$ der mittleren Energie, sowie eine besondere Tangentenconstruction erforderlich und es ist weniger correct, denn es setzt voraus, dass die Curven $P$ und $Q$ an allen Stellen das gleiche Ordinatenverhältniss besitzen, eine Annahme, die zweifellos nur angenähert richtig ist.

---

## ues *Actinometer; von O. Chwolson.*

ngström[1]) hat eine neue actinometrische Methode
velche auf folgendem Satze beruht: Zwei möglichst
örper mögen in einem gegebenen Augenblick eine
ifferenz $\Theta$ besitzen; der wärmere werde im Schatten
überlassen, der kühlere den Sonnenstrahlen aus-
es werde die Zeit $t$ (in Minuten) gemessen. während
anfängliche Temperaturdifferenz $\Theta$ sich, ihrem
Verthe nach, wiederherstellt, d. h. ihr Zeichen
In diesem Falle kann die Wärmemenge $q$ (in
), welche in der Minute von einem zu den Strahlen
Quadratcentimeter Oberfläche absorbirt wird,
ngenäherte Formel

$$q = \frac{2 c \Theta}{s t}$$

rden, wo $c$ die Wärmecapicität eines der beiden
$s$ der Querschnitt des absorbirten Strahlenbündels

der Beobachtung wärmere sich im Schatten, der am Anfang kältere sich in der Sonne befindet.

Es sei zur Zeit Null die T.-D. (Temperaturdifferenz) gleich $\Theta_1$, zur Zeit $t$ gleich $\Theta_2$ und zur Zeit $2t$ gleich $-\Theta_3$, wo $\Theta_3$ eine positive Grösse ist. Wir stellen also die Bedingung, dass die T.-D. während der Beobachtung ihr Zeichen wechselt; ausserdem soll $\Theta_2$ eine kleine positive oder negative Grösse sein und etwa 0,°4 nicht übersteigen. Bezeichnen wir die ganze Oberfläche des Körpers mit $S$, den mittleren äusseren Wärmeleitungscöfficienten mit $h$ und setzen wir $hS/c = m$ (Abkühlungscöfficient) und $qs/hS = T$ (stationäre Temperatur bei unbeschränkter Gültigkeit des Newton'schen Gesetzes), so ist

$$(2) \qquad q = \frac{c}{s} m T.$$

Nun sind $\varphi = \varphi_0 e^{-mt}$ und $\psi = \psi_0 e^{-mt} + T(1 - e^{-mt})$ die variabelen Temperaturen der beiden Körper. Hieraus $\Theta_2 = \Theta_1 e^{-mt} - T(1 - e^{-mt})$ und $-\Theta_3 = \Theta_1 e^{-2mt} - T(1 - e^{-2mt})$. Entnimmt man diesen Gleichungen $m$ und $T$, so gibt (2)

$$(3) \qquad q = \frac{c}{s} \cdot \frac{1}{t} \frac{\Theta_1 \Theta_3 + \Theta_2^2}{\Theta_1 - 2\Theta_2 - \Theta_3} \log \frac{\Theta_1 - \Theta_2}{\Theta_2 + \Theta_3}.$$

Zerlegt man den Logarithmus mit Hülfe der Formel

$$\log(a/b) = 2\{(a-b)/(a+b) + (a-b)^3/3(a+b)^3 + \ldots\},$$

so erhält man angenähert, wenn man noch $c/s = k$ setzt

$$(4) \qquad q = k \cdot \frac{1}{t} \frac{\Theta_1 \Theta_3 + \Theta_2^2}{\Theta_1 + \Theta_3}.$$

Das hierbei vernachlässigte Glied kann nur in besonderen Fällen 0,75—1 Proc. betragen und ist, ceteris paribus, d. h. bei gleicher Beobachtungszeit viermal kleiner, als das Correctionsglied in (1). Da es sich beim Actinometer nur um relative Messungen der Radiation handelt, so kann als Maass derselben die Grösse

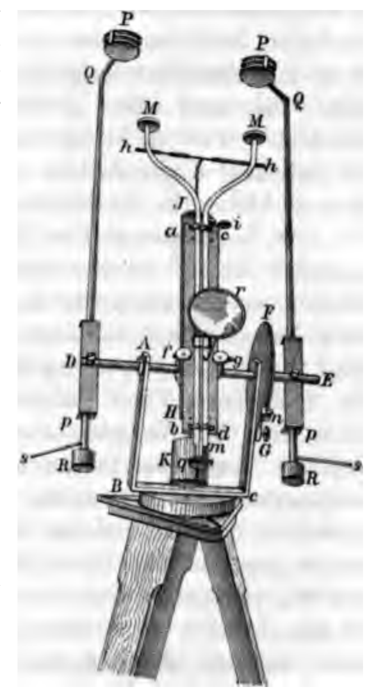
$$(5) \qquad \Omega = \frac{1}{t} \frac{\Theta_1 \Theta_3 + \Theta_2^2}{\Theta_1 + \Theta_3}$$

angenommen werden. Um dieses Maass zu erhalten, muss also die T.-D. unserer beiden Körper für drei äquidistante Zeitmomente bestimmt werden. Da es sich um die Construction eines transportablen Actinometers handelt, so musste von der Messung einer T.-D. auf thermoelectrischem Wege Abstand

rerden. Die Anwendung eines Differentialthermo-
ien aus verschiedenen Gründen als nicht opportun.
laher für die beiden Körper, die sich abwechselnd
abkühlen und in der Sonne erwärmen und deren
sen wird, die nach oben gerichteten Reservoire
ksilberthermometer genommen. Da die Messung
Beobachter ausgeführt werden muss und ein gleich-
sen beider Thermometer behufs Bestimmung der
n Augenblick vorhandenen T.-D. unmöglich ist,
ne, wohl neue Methode versucht, um diese T.-D.
eine Methode, die sich gut bewährt hat. Dieselbe
folgendem.

wir uns die Scalen der beiden Thermometer
glichst nahe bei einander gelegen und zwar in der
r Sonnenstrahlen, da die Reservoire gegen die
gerichtet sein müssen. Die Thermometer können
ng je eines Schraubenkopfes in der Richtung ihrer
inander vorbei verschoben werden. Senkrecht zu
ler Thermometer und möglichst nahe an denselben
ontaler feiner schwarzer Draht an einen Rahmen
befestigt. Durch eine grosse Lupe übersieht man

die Kreisscheibe *F* festsitzt; diese Axe kann um sich selbst gedreht und vermittels der Klemme *G* in beliebiger Stellung fixirt werden. Auf diese Weise und durch gleichzeitige Drehung des Apparates um die Verticale wird derselbe gegen die Sonnenstrahlen so orientirt, dass der Schatten der kleinen Scheibe *i* auf eine ebensolche, in *g* theilweise sichtbare Scheibe fällt. Zwei Anschläge, von denen der eine in *n* sichtbar ist, begrenzen die Drehung der Axe DE bei zwei Stellungen, bei welchen der Theil *a c b d* in verticaler und horizontaler Lage sich befindet. Auf die Mitte der Axe *D E* ist vermittels Ring und Schraube die Messingplatte *I H* (36 cm lang und 52 mm breit) befestigt. Parallel zu *I H* liegen die Messingstreifen *a b* und *c d*, welche an den äusseren Rändern mit einer Zahnführung versehen sind und vermittels der zu kleinen Zahnrädern gehörigen Schraubenköpfe *f* und *g* in ihrer eigenen Längsrichtung nach oben oder nach unten verschoben werden können. Auf diesen Streifen sind zwei Thermometer befestigt, deren Reservoire sich in *M M* befinden, während die Scalen, in der Entfernung von etwa 3,5 mm, einander parallel liegen.




Die unteren Enden sieht man bei *m*. Dreht man beide Schraubenköpfe *f* und *g* nach derselben Seite, so wird das eine Thermometer nach oben, das andere nach unten verschoben. Der Querstab *h h* dient als Stütze für die Thermometer. *K* ist ein etwas seitwärts angebrachtes Gegengewicht. *P P* sind dreifache Aluminiumschirme; *Q R* Stäbe (70,5 cm lang), welche vermittels kleiner Querstäbe *s* um ihre eigenen Axen gedreht werden können, wobei je zwei bei *p* befindliche Anschläge die Drehung begrenzen. Bei der in

ung angegebenen Lage befindet sich das rechte
*l* im Schatten. das linke in der Sonne.
ieile *MM*, deren Centra 18 cm von einander ent-
haben folgende Einrichtung. Die Quecksilber-
ind flache Spiralen, welche zuerst versilbert und
ioplastisch schwach verkupfert sind. Jede Spirale
h innerhalb eines dünnwandigen, aus zwei neben-
schraubten Hälften bestehenden Kupfergefässes, von
serem Durchmesser und fast 7 mm Dicke. Soweit
Hohlraum nicht von der Spirale eingenommen wird,
nöglichst festgestampfter feinster Kupferbronce ge-
nach oben gerichteten ebenen Flächen sind ge-
Wird nicht beobachtet, so werden die Theile *MM*
n Kupferdeckeln bedeckt, welche sich auf drei
ine, in die Ränder eingelassene Stifte stützen.
eobachtung der Temperaturdifferenz dient ein be-
Theil, welcher längs der Thermometerscalen ver-
rden kann. In dem abgebildeten Instrumente wird
hiebung vermittels einer langen Schraube, deren
u sehen ist, ausgeführt. Diese Schraube, an welche
iche Theil vermittels einer Mutter befestigt ist,

Zahl bezeichnet) den horizontalen Draht und den Strich auf dem versilberten Streifen. Man hat das Auge so zu placiren, dass der Draht den Strich bedeckt.

In einem später gebauten Exemplar fehlt die Schraube und der bewegliche Theil wird mit den Händen längs zweier Führungsdrähte verschoben.

*Beobachtungsmethode.* Ist das Instrument aufgestellt und justirt und der bewegliche Theil an diejenige Stelle gebracht, wo sich, entsprechend der augenblicklichen Lufttemperatur, die Enden der Quecksilberfäden befinden, so wird zuerst das eine Thermometer durch Drehen des betreffenden Schirmes „vorgewärmt.“ Diese Vorwärmung kann bei sehr starker Radiation $3^0$—$4^0$ betragen. Man lernt es sehr schnell, diese Vorwärmung so zu wählen, dass 1,5 Min. nach Umlegung der Schirme die Differenz der Temperaturen beider Thermometer möglichst klein werde ($0^0$,4 nicht übersteige). Hat man sich bei der ersten Messung in einer neuen Beobachtungsreihe hierbei geirrt (weswegen diese Messung nicht zu verwerfen ist, s. weiter unten), so sieht man aus den erhaltenen Zahlen sofort, ob man die Vorwärmung zu vergrössern oder zu verringern hat. Durch Drehen der Köpfe $f$ und $g$ bringt man das *Hg*-Ende beim beschatteten Thermometer an den Draht und verschiebt das bestrahlte Thermometer um so viele Grade nach oben, als die Vorwärmung betragen soll. Man hat dann nur zu warten, bis das *Hg*-Ende desselben den Draht erreicht. Benutzt man einen Secundenzähler (mit Zifferblatt) so legt man bei einer halben oder ganzen Minute die beiden Schirme um und folgt nun mit beiden Thermometern ungefähr der Bewegung der *Hg*-Enden, welche in der Nähe des Drahtes bleiben müssen. Die richtige Stellung des Auges wird leicht festgehalten, da der Blick beständig von dem einen Thermometer zu dem anderen, also über den oben erwähnten Strich weg, gleitet. Beide Schraubenköpfe $f$ und $g$ werden während der Beobachtung in derselben Richtung gedreht und zwar stets nach der Seite des bestrahlten Thermometers.

Die erste Messung macht man 0,5 Min. nach Umlegen der Schirme. Zehn Secunden vor dem Termin beginnt man die Secunden zu zählen und folgt nun mit beiden Thermometern genau den Bewegungen der *Hg*-Enden, welche sich

em Drahte entfernen dürfen. Bei der zehnten terbricht man die Drehung der Schraubenköpfe fort an dem Draht die Temperatur des linken rs ab; man schreibt sie auf und liest dann ebenso ten ab, wobei man aber nicht vergessen darf, das zu placiren. Man hat noch vollauf Zeit die roh einzustellen und die 20. Secunde der zweiten ute abzuwarten, von welcher angefangen man ie Secunden zählt, und bis zur zehnten gezählten au mit den Thermometern folgt. Am Ende der nde hört man mit dem Drehen von *f* und *g* auf, Ablesungen u. s. w.

acht fünf Paar Ablesungen, so dass die ganze n dem Moment, wo die Schirme umgedreht wurden, dauert. Bei den dritten Ablesen der Tem-üssen dieselben möchlichst gleich sein. Sollte dies vierten Ablesung geschehen (zu grosse Vorwärmung), an eine sechste Ablesung und verwirft die erste; er bereits bei der zweiten Ablesung geschehen (zu wärmung), so begnügt man sich für diesmal mit blesungen.

an fünf Ablesungen angeschrieben, so ist eine

neuen Actinometer sehr leicht zu erlernen ist. Personen, die mit der Benutzung physikalischer Instrumente vertraut sind, konnten nach einigen Vorversuchen tadellose Messungen ausführen und ich glaube, dass selbst sehr wenig geübte Beobachter (also etwa Privatpersonen, die einem Netz meteorologischer Stationen Beobachtungsresultate einsenden) in wenig Tagen die Messungsmethode beherrschen lernen.

Statt eines Secundenzählers kann auch ein billiges gewöhnliches Metronom angewandt werden, welches nach je zehn Secunden einen Glockenton erklingen lässt. Man hat hierbei den Vortheil bei jeder beliebigen zehnten Secunde durch Umlegen der Schirme eine neue Messung beginnen zu können, ohne den Beginn einer ganzen oder halben Minute abwarten zu müssen. Nach Umlegen der Schirme lässt man einen Glockenton vorbei und beim nächsten beginnt man das Zählen der Secunden und das genaue Einstellen der Quecksilberenden.

Die fünf Ablesungen geben ebensoviel Temperaturdifferenzen, die zeitlich je $^1/_2$ Minute von einander entfernten Momenten entsprechen; die ersten zwei müssen hierbei das eine, die letzten zwei, das entgegengesetzte Vorzeichen haben.

*Die fünf Temperaturdifferenzen geben zwei, von einander so gut wie völlig unabhängige Werthe der Radiation:* den einen Werth erhält man aus der ersten, dritten und fünften, den zweiten aus der zweiten, dritten und vierten Temperaturdifferenzen. Die dritte wird allerdings bei beiden Berechnungen benutzt, doch ist ihr Einfluss auf das Resultat stets ein nur sehr geringer. Wir bezeichnen die beobachteten Temperaturdifferenzen folgendermassen:

| 1. | 2. | 3. | 4. | 5. |
|---|---|---|---|---|
| $\theta_1$ | | $\theta_2$ | | $-\theta_3$ |
| | $\vartheta_1$ | $\vartheta_2$ | $-\vartheta_3$ | |

Alle $\theta$ und $\vartheta$, ausser $\theta_2 = \vartheta_2$ sind *positive* Grössen. Die Formel (5) giebt uns zwei relative Werthe $\Omega_1$ und $\Omega_2$ für die Radiation: den ersten erhält man aus den $\theta$, wobei $t = 1$ Min. ist; den zweiten aus den $\vartheta$, wobei $t = 0{,}5$ Min. Es ist somit

$$(6) \qquad \begin{cases} \Omega_1 = \dfrac{\theta_1\,\theta_3 + \theta_2^2}{\theta_1 + \theta_3} \\[2ex] \Omega_2 = 2\,\dfrac{\vartheta_1\,\vartheta_3 + \vartheta_2^2}{\vartheta_1 + \vartheta_3} \end{cases}$$

müsste, wenn man von dem oben erwähnten
glied zur Formel (5) absieht, $\Omega_1 = \Omega_2$ sein.
che Beobachtungen zeigten, dass die Werthe von
vorzüglich übereinstimmen. Ich führe ein Bei-

| | | | |
|---|---|---|---|
| 21,12° | 23,24° | $\theta_1 = 2{,}12°$ | |
| 21,86° | 22,80° | | $\vartheta_1 = 0{,}94°$ |
| 22,46° | 22,30° | $\theta_2 = 0{,}16°$ | $\vartheta_2 = 0{,}16°$ |
| 22,97° | 21,88° | | $\vartheta_3 = 1{,}09°$ |
| 23,68° | 21,70° | $\theta_3 = 1{,}98°$ | |

en 2 Colonnen stehen die direct abgelesenen (am
peraturen; das linke Thermometer war beschienen,
im Schatten. Formel (6) ergiebt $\Omega_1 = 1{,}030$ und

tersburg, November 1893.

## 10. *Zwei Wärmeleitungsprobleme;*
## *von O. Chwolson.*

---

Actinometrische Studien führten mich zu den folgenden beiden Problemen, deren Lösung vielleicht auch sonst noch practische Verwerthung finden dürfte.

*I. Problem. Stationärer Wärmezustand eines geraden Kreiscylinders, dessen eine Grundfläche bestrahlt wird.* Es seien: $\delta$ die Länge des Cylinders, $R$ der Radius des Querschnitts (der Grundflächen), $q$ die Wärmemenge, welche von der Flächeneinheit der Grundfläche $x = 0$ in der Zeiteinheit absorbirt wird, $k$ der Coefficient der inneren Wärmeleitung, $h$ der Coefficient der äusseren Wärmeleitung an der bestrahlten Grundfläche; $p = q/k$; $b = h/k$; $h_1$ der Coefficient der äusseren Wärmeleitung an der Seitenfläche und an der nichtbestrahlten Grundfläche ($x = \delta$); $b_1 = h_1/k$. Die Temperatur des äusseren Raumes sei gleich Null. Die stationäre Temperatur $V$ eines Punctes, der sich in der Entfernung $x$ von der bestrahlten Grundfläche und in der Entfernung $r$ von der Axe des Cylinders befindet, genügt der Gleichung:

$$\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial V}{\partial r} = 0 \tag{1}$$

Die Grenzbedingungen lauten

$$\left\{\begin{aligned} p &= -\left(\frac{\partial V}{\partial x}\right)_{x=0} + b\,(V)_{x=0} \\ -\left(\frac{\partial V}{\partial x}\right)_{x=\delta} &= b_1\,(V)_{x=\delta} \\ -\left(\frac{\partial V}{\partial r}\right)_{r=R} &= b_1\,(V)_{r=R} \end{aligned}\right. \tag{2}$$

Der Gleichung (1) genügt

$$V = \sum_i \left[\alpha_i e^{-m_i x} + \beta_i e^{-m_i x}\right] T_0(m_i r), \tag{3}$$

wo $T_0$ die Bessel'sche Function vom Grade Null ist. Die dritte

giebt, wenn man $m_i = z_i / R$ und $b_1 R = c$ setzt, die

$$z_i \, T_1(z_i) = c \, T_0(z_i),$$

Bessel'sche Function vom Grade eins ist. Für
lcylinder von nicht exorbitanter Dicke ist $c$ ein
h; wir nehmen die Grammkalorie, das Centimeter
nute als Einheiten. Ein Kupfercylinder ($h_1$ etwa
a 30, also $b_1 = 0{,}001$) müsste eine Dicke von
($R = 10$), damit $c = 0{,}01$ würde.
be die Wurzeln der Gleichung (4) vor längerer
r anderen Arbeit[1]) untersucht und gezeigt, dass
Wurzel ein sehr angenäherter Werth vermittelst

$$z_1 = \sqrt{\frac{8c}{4+c}}$$

rden kann; der zugehörige Werth $T_0(z_1)$ ist gleich
Die ferneren Wurzeln der Gleichung (4) sind bei
ern in sehr geringer Abhängigkeit von $c$ und zwar
setzen[2]) $z_2 = 3{,}832$, $z_3 = 7{,}016$, $z_4 = 10{,}174$,
, $z_6 = 16{,}471$, $z_7 = 19{,}616$. Für $c = 0{,}01$ ist
45.

$$(9) \qquad F_i(x) = (m_i + b_1)\, e^{m_i(\delta - x)} + (m_i - b_1)\, e^{-m_i(\delta - x)}$$

und

$$(10) \qquad \begin{cases} M_i = (b_1^2 + m_i^2)\, T_0(m_i R) \Big\{(m_i + b)(m_i + b_1)\, e^{m_i \delta} - \\ \quad - (m_i - b)(m_i - b_1)\, e^{-m\delta}\Big\}. \end{cases}$$

Für den *allgemeineren Fall*, dass die nicht bestrahlte Grundfläche eine andere äussere Wärmeleitung ($h_2$) besitzt, als die Seitenfläche ($h_1$), würde sich $V$ nur wenig ändern. Statt $b_1$ würde $b_2 = h_2 / k$ stehen: erstens in $F_i(x)$, zweitens innerhalb der grossen Klammern in $M_i$; $b_1$ würde verbleiben im ersten Factor von $M_i$ und im Factor $c = b_1 R$.

Für eine unendliche bestrahlte Platte ($R = \infty$) von der Dicke $\delta$ lässt sich $V$ als lineare Function von $x$ sehr leicht bestimmen und zwar ist

$$(11) \qquad V = p \frac{1 + b_1(\delta - x)}{b + b_1 + b\, b_1\, \delta}.$$

In der That geht (8) für $R = \infty$ in (9) über.

Für Metallcylinder wird $m_2$ stets gross sein gegen $m_1$, da, wie wir oben sahen, $z_2$ gross ist gegen $z_1$. Infolgedessen sind in (8) alle Glieder (die Vorzeichen derselben wechseln) verschwindend klein gegen das erste. Wir können also

$$(12) \qquad V = \frac{2\, c\, p\, F_1(x)\, T_0(m_1 r)}{R^2 M_1}$$

setzen, wo $F_1(x)$ und $M_1$ aus (9) und (10) gefunden werden. Wir haben in diesem Falle nur die eine Wurzel $z_1 = m_1 R$ mit Hülfe von (5) zu berechnen; der Werth von $T_0(m_1 R) = T_0(z_1)$ ist oben ebenfalls angegeben.

II. *Problem. Variabeler Wärmezustand eines unendlich langen Drahtes, der an einen Körper M gelöthet ist, dessen Temperatur* $V_0$ *eine gegebene Function* $f(t)$ *der Zeit ist, wobei* $f(o) = 0$ *sein soll.* Es sei $\varrho$ der Radius des Drahtes, $\varkappa$ der Coefficient der inneren, $h$ der der äusseren Wärmeleitung, $\beta$ die Dichte, $\gamma$ die specifische Wärme des Drahtes; $V$ die Temperatur in einem Querschnitt des Drahtes, der sich in der Entfernung $x$ vom Körper $M$ befindet; $Q\,dt$ die Wärmemenge, die in der Zeit $dt$ aus dem Körper $M$ in den Draht fiesst, also $Q$ die Intensität des übergehenden Wärmestromes. Setzen wir $a^2 = \varkappa / \beta\gamma$ und $b = 2h / \varrho\beta\gamma$, so muss $V$ der Gleichung

$$\frac{\partial V}{\partial t} = a^2 \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} - b V$$

Die Grenzbedingungen lauten

$$(V)_{t=0} = 0 \qquad (V)_{x=0} = V_0 = f(t).$$

$$Q = -\pi \varrho^2 \varkappa \left(\frac{\partial V}{\partial x}\right)_{x=0}.$$

mit Poisson $V = U e^{-bt}$, so erhalten wir für $U$
, deren Lösung Riemann[2]) gegeben hat. Für $V$
len Ausdruck

$$V = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{\frac{x}{2a\sqrt{t}}}^{\infty} f\left(t - \frac{x^2}{4a^2\gamma^2}\right) e^{-\frac{b x^2}{4a^2\gamma^2} - \gamma^2} d\gamma.$$

die neue Variable $\lambda = x/2a\gamma$ ein und beachten
$o) = 0$ ist, so wird

$$= - \frac{2}{a\sqrt{\pi}} \int_0^{\sqrt{t}} e^{-b\lambda^2} \{b f(t - \lambda^2) + f'(t - \lambda^2)\} d\lambda.$$

Die ausführlichste Tabelle dieses Integrals ist von A. Markoff[1]) berechnet. Am Ende der unten citirten Schrift sind die Werthe von $\omega(k)$ angegeben (p. 91—98).

Es sei beispielsweise

$$V_0 = f(t) = A(1 - e^{-mt}). \tag{20}$$

Aus (17) erhält man

$$\left(\frac{\partial V}{\partial x}\right)_{x=0} = -A\sqrt{\frac{2h}{\varrho\varkappa}}\left\{\omega(\sqrt{bt}) - \sqrt{1-\frac{m}{b}}\,e^{-mt}\omega\left(\sqrt{(b-m)t}\right)\right\}. \tag{21}$$

(15) und (18) ergeben dann $Q$ und $H$, wenn man für $V_0$ noch (20) einsetzt.

Der Draht sei aus Kupfer und 1 mm dick; es ist

$$\varrho = 0{,}05, \quad \varkappa = 30, \quad h = 0{,}03, \quad \beta = 8{,}9, \quad \gamma = 0{,}094,$$

also $b = 1{,}44$; es sei ferner $m = 0{,}3$ (die Einheiten sind Grammcalorie, Centimeter, Minute). Der Ausdruck in den Klammern in (21) wird

$$\omega(1{,}2\sqrt{t}) - 0{,}886\,e^{-0{,}3t}\omega(1{,}063\sqrt{t})$$

und lässt sich leicht für jedes $t$ mit Hülfe der oben erwähnten Tafeln berechnen. Es ist

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $t =$ | $\frac{1}{16}$ | $\frac{1}{3}$ | $\frac{2}{3}$ | 1 | 2 | 3 | 4 | $\infty$ Min. |
| $\frac{H}{h} =$ | 804 | 346 | 298 | 264 | 228 | 216 | 210 | 200. |

St. Petersburg, November 1893.

---

1) A. Markoff, Table des Valeurs de l'Integrale $\int_k^\infty e^{-t^2}\,dt$. St. Petersburg 1888.

## *Ueber das Zurückbleiben des stark*
## *en Magneten bei variabler Stromstärke;*
## *von O. Chwolson.*

mt vor, dass man den Variationen einer Strom-
ittelst eines Galvanometers zu folgen hat; gehen
tionen nicht übermässig langsam vor sich und
mehr oder weniger häufig ihre Richtung, so muss
Grad von Dämpfung angewandt werden. Es ist
n diesem Falle die augenblickliche Lage des sich
Magneten nicht mit der Ruhelage zusammenfällt,
Magnet, entsprechend der Stromstärke in diesem
nnehmen würde und zwar, dass der Magnet in
gung beständig sozusagen hinter der Stromstärke
n wird. Die directe Ablesung gibt also bei wach-
nstärke zu kleine, bei sinkender zu grosse Werthe.
en Fall haben wir vor uns, wenn wir auf thermo-
Wege den Temperaturänderungen eines Körpers
n z. B. denjenigen eines Körpers welcher den

kugelförmigem Dämpfer, die Bewegung desselben scheint aperiodisch zu sein, sodass in der Gleichung

$$\frac{d^2 \varphi}{d t^2} + 2 \alpha \frac{d \varphi}{d t} + \beta^2 \varphi = 0 \tag{2}$$

$\alpha > \beta$ zu erwarten ist. Wäre $\alpha < \beta$, so würde das logarithmische Decrement

$$\lambda = \frac{\alpha \pi}{\sqrt{\beta^2 - \alpha^2}} \tag{3}$$

sein. Um $\beta$ zu bestimmen wurde der Dämpfer entfernt und vermittels eines Tissot'schen Taschenchronometers die Schwingungszeit $T$ des Glockenmagneten (bei geöffnetem Galvanometerdraht) bestimmt und $T = 2{,}75$ Sec. gefunden. Hieraus $\beta = \pi / T = 1{,}142$ (sec)$^{-1}$, oder, da wir die Minute als Zeiteinheit annehmen

$$\beta = 68{,}54 \text{ (min)}^{-1}.$$

Bekanntlich ist $\beta^2$ proportional der Horizontalintensität $h$ an der Stelle, wo sich der Glockenmagnet befindet. Es wurde nun ein Hülfsmagnet horizontal in verschiedenen Entfernungen von dem Galvanometer so hingelegt, dass seine Axe parallel zum magnetischen Meridian war, die Verbindungslinie der beiden Magnete aber senkrecht zu diesem Meridian lag. Der Nordpol des Hülfsmagneten war nach Süden gerichtet und die Lage so fixirt, dass keine Ablenkung des Glockenmagneten stattfand. Die Intensität $h$ erhält auf diese Weise einen *grösseren* Werth $h_i$ und ebenso $\beta$ einen grösseren Werth $\beta_i$. Die $h_i$ sind umgekehrt proportional den Ablenkungswinkeln $\varphi_i$, welche bei der entsprechenden Lage des Hülfsmagneten durch eine constante electromotorische Kraft hervorgerufen werden; als Quelle diente hierbei ein Thermoelement Kupferneusilber. Entsprechend (3) erhält man bei jeder Lage des Hülfsmagneten ein logarithmisches Decrement

$$\lambda_i = \frac{\alpha \pi}{\sqrt{\beta_i^2 - \alpha^2}}.$$

Wir haben nun die zwei Gleichungen

$$\frac{\beta_i}{\beta} = \sqrt{\frac{\varphi}{\varphi_i}}; \quad \frac{\alpha}{\beta_i} = \frac{\lambda_i}{\sqrt{\pi^2 + \lambda_i^2}}$$

$$\frac{\alpha}{\beta} = \frac{\lambda_i}{\sqrt{\lambda_i^2 + \pi^2}} \sqrt{\frac{\varphi}{\varphi_i}}.$$

bachtungen ergaben (Pawlowsk, 18. August 1892).

| | | $\sqrt{\frac{\varphi}{\varphi_i}}$ | $\lambda_i$ | $\frac{\alpha}{\beta}$ |
|---|---|---|---|---|
| $^h$ 8$^m$ | $\varphi = 40,02$ | 1 | — | — |
| $^h$ 32$^m$ | $\varphi_1 = 35,28$ | 1,0650 | 6,24 | 0,952 |
| $^h$ 40$^m$ | $\varphi_2 = 31,74$ | 1,1228 | 5,08 | 0,956 |
| $^h$ 55$^m$ | $\varphi_3 = 24,97$ | 1,2660 | 3,62 | 0,956 |
| $^h$ 10$^m$ | $\varphi_4 = 13,71$ | 1,7084 | 2,125 | 0,957 |
| $^h$ 20$^m$ | $\varphi = 40,06$ | 1 | — | — |

suche I und VI entsprechen der Abwesenheit des en; bei den Versuchen II bis V wurde derselbe m Galvanometer genähert. Da der Werth II von $\lambda_i$ r ist, nehmen wir $\alpha/\beta = 0,956$, also aus (4)

$$\alpha = 65,53\ (\text{min})^{-1}.$$

Bewegungsgleichung lautet also

$$\frac{d^2 \varphi}{d t^2} + 131,06 \frac{d \varphi}{d t} + 4698 \varphi = 0.$$

ten ist $\alpha < \beta$, die Bewegung also *nicht* aperiodisch

Einen wohl für alle Fälle genügend angenäherten Werth für das Zurückbleiben des gedämpften Magneten kann man auf folgende einfache Weise erhalten. Die Bewegungsgleichung des Magneten ist bei variabeler Stromstärke von der Form

$$\frac{d^2\varphi}{dt^2} + 2\alpha\frac{d\varphi}{dt} + \beta^2\varphi = F(t). \tag{7}$$

Die der augenblicklichen Stromstärke entsprechende Ablenkung $\Phi$ ist gleich $F(t)/\beta^2$. Hieraus

$$\varphi = \Phi - \frac{2\alpha}{\beta^2}\frac{d\varphi}{dt} - \frac{1}{\beta^2}\frac{d^2\varphi}{dt^2}.$$

Vernachlässigt man das letzte Glied, so erhält man für das Zurückbleiben $\varphi - \Phi$ den Werth

$$\varphi - \Phi = -\frac{2\alpha}{\beta^2}\frac{d\varphi}{dt}. \tag{8}$$

(4) und (5) ergeben

$$\varphi - \Phi = -0{,}0279\frac{d\varphi}{dt}, \tag{9}$$

wo $d\varphi/dt$ sich auf die Minute als Zeiteinheit bezieht.

Eine genaue Integration von (7) zeigt, dass z. B. in dem Fall, dass die Variation der electromotorischen Kraft durch (1) bestimmt ist, etwa 5 Sec. nach Beginn der Bewegung das Zurückbleiben durch (9) genügend genau ausgedrückt wird; für den Coefficienten rechts erhält man 0,0281.

Die Formel (9) zeigt, dass das Zurückbleiben des gedämpften Magneten ein sehr bedeutendes sein kann. Durchläuft der Magnet z. B. 4 Scalentheile in der Secunde ($d\varphi/dt = 240$), so beträgt das Zurückbleiben 6,7 Scalentheile.

St. Petersburg, November 1893.

---

## *otiz über die Methode zur Messung ckdifferenzen mittels Spiegelablesung; von W. C. Röntgen.*[1])

ner Arbeit über Dampfdrucke wässeriger Lösungen terici meine Methode zur Messung von geringen nzen angewendet. Auf p. 56 der betreffenden ²) finde ich den folgenden Satz: „Röntgen ver-n um eine Axe drehbaren Spiegel, gegen den ein e der Membran aufgesetzter Stift stiess. Bei dieser liegt der Spiegel nur durch sein eigenes Gewicht ssenden Stifte auf. Diese Auflage ist nicht stets l daher ist es schwierig, wenn nicht bei sehr em-Uebertragung unmöglich, Nullpunktsunsicherheiten n.“

iese Angabe unberichtigt bliebe, könnte vielleicht ufkommen, dass meine seinerzeit erhaltenen Werthe Luft und Kohlensäure von jener Unsicherheit nicht Ich gestatte mir daher im Interesse der Sache die dass die von Hrn. Dieterici geforderte und von

## 13. *Ein Versuch, das Spectrum des Blitzes zu photographiren; von G. Meyer.*

Der photographischen Aufnahme des Blitzspectrums vermittels eines mit einem Spalt versehenen Spectralapparates stellt sich die Schwierigkeit entgegen, dass, um einen Erfolg zu erzielen, der Blitz sich genau in der Verlängerung der optischen Axe des Apparates befinden muss. Durch die folgende Anordnung kann man sich von dieser Beschränkung frei machen. Vor dem Objectiv des auf unendlich eingestellten photographischen Apparates wird ein auf Glas getheiltes Beugungsgitter befestigt. Man erhält dann auf der Platte ein Bild des Blitzes, hervorgerufen durch die Strahlen, welche ohne Richtungsänderung das Gitter durchsetzen und an beiden Seiten desselben Bilder, welche den die Seitenspectren bildenden Strahlen ihre Entstehung verdanken; die Zahl der Bilder in jedem Seitenspectrum ist gleich der Zahl der im Blitzspectrum vorkommenden hellen Linien. Bei Gelegenheit eines im Mai dieses Jahres stattfindenden Nachtgewitters habe ich einen derartigen Versuch angestellt, zu dem eine kleine Handcamera diente; vor dem Objectiv — einer gewöhnlichen Landschaftslinse von 10 cm Brennweite — war ein Glasgitter von 0,0256 mm Gitterbreite befestigt. In dem Apparate wurden zwei Platten exponirt. Die erste zeigt zwei Blitze und rechts und links von jedem derselben je ein Bild desselben, welches dem Seitenspectrum erster Art entspricht. Dieses enthält in unserem Falle nur eine Linie. Auf der zweiten Platte befinden sich mehr Blitze und zwar in unmittelbarer Nähe des Horizontes, über den Hausdächer mit verschiedenen Schornsteinen hervorragen. Zwischen den Schornsteinen ist nun ein starker Blitz mit seinen beiden Seitenspectren zu bemerken. Bei Tage maass ich mit Hülfe eines Prismenkreises, der eine Ablesung bis auf 10″ gestattete, den Winkel zwischen den Ecken zweier Schornsteine, von dem Standpunkte des photographischen Apparates aus, zu $2^0\ 46'\ 55''$. Auf der Platte wurde dann mittels eines Kathetometers, dessen Nonius 0,02 mm zeigte, der Ab-

rechender Punkte des Blitzes und der Seitenspectren
stand der mit dem Prismenkreise unvisirten Schorn-
gemessen. Die erste Grösse betrug 1,60 mm, die
0 mm. Aus den mitgetheilten Daten berechnet
eugungswinkel zu 0,856° und die Wellenlänge zu
m. Die Ermittelung des Beugungswinkels ist unab-
der Kenntniss der Brennweite des Objectivs und
gen Verzeichnung.
er Untersuchung, welchem Körper diese Linie an-
die Messung nicht genau genug; es kann aus der-
geschlossen werden, dass das bei der photographi-
rung von Blitzen hauptsächlich wirksame Licht
Wellenlänge $382 \,.\, 10^{-6}$ mm besitzt. Diese Mit-
folgte, um vielleicht andere Beobachter, denen
pparate zur Verfügung stehen, und die häufiger
eobachten können, als es in hiesiger Gegend mög-
veranlassen, ebenfalls nach dieser Methode Ver-
achen. Die Constatirung von weiteren ultravioletten
heint nicht ausgeschlossen, wenn es gelingt, Blitze
undert Metern Entfernung zu photographiren, denn
itgetheilten Falle betrug die Entfernung des Ge-

1894. ANNALEN № 3.

DER

# PHYSIK UND CHEMIE.

NEUE FOLGE. BAND 51.

## 1. *Ueber die elliptische Polarisation im reflectirten Lichte. I. Theil: Die Einwirkung fremder Oberflächenschichten; von K. E. F. Schmidt.*[1]

Die Theorie des an vollkommen durchsichtigen Körpern reflectirten Lichtes führt bekanntlich darauf, dass linear polarisirtes Licht unter allen Einfallswinkeln von einem solchen Medium linear polarisirt reflectirt wird; sie gibt mit ziemlicher Annäherung die Intensitätsverhältnisse im reflectirten Lichte und eine sprungweise Phasenänderung von $^1/_2\lambda$ der $\perp$ gegen die $\parallel$ zur Einfallsebene polarisirten Componente beim Polarisationswinkel.

Die experimentellen Arbeiten Airys und Jamins[2]) haben aber gezeigt, dass alle durchsichtigen Medien ein zu beiden Seiten des Polarisationswinkels sich ausbreitendes Gebiet haben, in dem das reflectirte Licht *elliptisch* polarisirt ist.

Diese Resultate sind in neuerer Zeit vielfach angezweifelt und zuerst von Voigt, später in ausgiebigster Weise von Drude[3]) auf die Einwirkung einer Politurschicht geschoben worden. Drude hat einerseits durch Versuche an Spaltflächen von Steinsalz und Kalkspath, bei denen er eine fast verschwindende elliptische Polarisation im reflectirten Lichte fand, andererseits durch absichtliche Verunreinigungen der Spaltflächen durch Politur- und andere Mittel seine Ansichten zu erhärten gesucht. Zu dem kommen noch Versuche von Lord Rayleigh[4]) und Röntgen[5])

1) Ausführliche Mittheilung der in den Sitzungsber. der Berl. Akad. L, 1041—1048 veröffentlichten Resultate.

2) Airy, Philos. Magazin. 3. Ser. **1.** p. 25. 1833; Jamin, Ann. de chim. et de phys. 3. Ser. **29.** p. 263.

3) Voigt, Wied. Ann. **23.** p. 121; Drude, Wied. Ann. **36.** p. 532; **38.** p. 265.

4) Lord Rayleigh, Phil. Magaz. (5) **33.** p. 1.

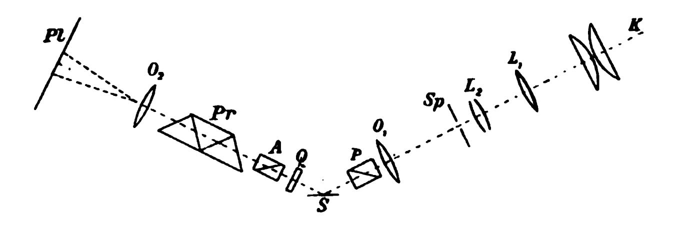
5) Röntgen, Wied. Ann. **46.** 152.

*inen* Wasseroberflächen, welche auch kaum merk-
sche Polarisation im reflectirten Lichte ergaben.
ch diese Versuche zunächst sehr geeignet scheinen,
htungen Jamins auf zufällige und unvermeidliche
urückzuführen und damit die Theorie zu retten, so
eingehenderem Betrachten der Jamin'schen Beob-
len doch ernste Bedenken auf. Es blickt durch Ja-
chsreihen eine Gesetzmässigkeit durch, welche, ob-
völlig von ihm aufgedeckt, doch hinreicht, Zweifel
cht zu erregen, dass die Erscheinung von solchen se-
rsachen erzeugt ist. Diese Zweifel werden bestärkt
ntersuchungen Wernicke's über den Einfluss des Po-
Wernicke[1]) fand, dass eine frisch polirte Glas-
*eringeres* Ellipticitätsgebiet[2]) für das reflectirte Licht
wenn die Fläche vom Polirmittel befreit wird.
bst habe das bisher von der Theorie nicht erklärte
dadurch weiter aufzuklären versucht, dass ich einen
*ng der Erscheinung mit den optischen Constanten
nden Substanz zu ermitteln trachtete.* Einen solchen
beim Kalkspath[3]) erwiesen zu haben, indem meine
gen bei dieser Substanz für die zur extraordinären
rende Ellipticitätsconstanten eine bemerkenswerthe

Um die Erscheinung für Licht verschiedener Schwingungsdauer verfolgen zu können, verwendete ich nicht wie früher den Babinet'schen Compensator, sondern beobachtete nach einer neuen Methode unter folgender Anordnung der Apparate:

### 1. Die Beobachtungsmethode und ihre Fehlerquellen.

Das Licht des electrischen Flammenbogens $K$ wurde durch den Condensor und zwei Projectionslinsen $L_1$ und $L_2$ auf den im Focus der Collimatorlinse $O_1$ befindlichen Spalt $Sp$ geworfen. Durch den Polarisator $P$, linear polarisirt, gelangte das streng parallele Strahlenbündel auf den Spiegel $S$ und von dort reflectirt zu der Quarzplatte $Q$, nach deren Durchdringung es den Analysator $A$ und den Prismensatz mit gerader Durchsicht $Pr$ durchsetzte. Endlich durcheilte das Licht noch




die Objectivlinse $O_2$, um dann auf der in ihrer Brennebene befindlichen photographischen Platte $Pl$ aufgefangen zu werden.

Um die Anordnung durchzuführen, liess ich an dem von Schmidt und Haensch gelieferten Spectralapparat (Modell nach Victor v. Lang)[1] von der genannten Firma statt des Beobachtungsrohres eine photographische Camera anbringen, welche vorn das analysirende Nicol, den Prismensatz und die Objectivlinse enthielt und hinten eine Metallplatte trug, auf der die Cassette in Schlittenführung senkrecht zur optischen Axe der Linse, parallel mit sich selbst, verschoben werden konnte. Um die Focusdifferenz verschiedener Farben ausgleichen zu können, hatte ich die Platte um eine verticale Axe beweglich anbringen lassen; die nothwendigen Drehungen

1) An dem genannten Modell habe ich sehr häufig vermisst, dass der Prismentisch nicht für sich allein ohne gleichzeitiges Mitdrehen des Theilkreises bewegt werden kann. Es wäre das eine wünschenswerthe Verbesserung des sonst vorzüglich angeordneten Modells.

nit Hülfe zweier Stellschrauben, die gleichzeitig
k die Platte in der erforderlichen Lage feststellten.
latte hatte in der Mitte eine rechteckige Oeffnung
Breite, das aus dem mittleren Theile des Spec-
treif von ca. 3—4 mm Höhe ausgeschnitten und so
l unregelmässig in den Nicols reflectirtes Neben-
eden wurde. Feine über die Oeffnung gezogene
n aus dünnem Platindrahte dienten als Marken.
rdichtung war die bewegliche Platte mit der Camera
rbunden. Die Cassette, von geeigneter Construction
e Beobachtungslupe für die nothwendigen Ocular-
n anzubringen, und war für eine Plattengrösse
eingerichtet.
r Untersuchung gelangenden *Spiegelflächen* bildeten
enen von Prismen mit einem brechenden Winkel
d. Bei diesem Winkel tritt das unter dem Pola-
kel gebrochene Licht ziemlich ⊥ auf die zweite
ne, wird also, nur schwach reflectirt, in das Prisma
und an der ersten Prismenfläche wieder so
dass es nahezu die Richtung des auffallenden
mt, also das reflectirte Licht nicht weiter beein-
serdem konnten die optischen Constanten der bei

verworfen werden. Die anfänglich geplante Genauigkeit der Messungen (auf 0,001 $\lambda$) wurde durch die wesentlich geringere Dispersion des Amici'schen Glasprismas erheblich auf 0,002 bis 0,003 $\lambda$ herabgedrückt.

Die *Quarzplatte* $Q$ hatte eine Dicke von 0,4887 mm, war parallel zur optischen Axe geschliffen und diese stand $\perp$ zur Einfallsebene des Lichtes. Da es während der Beobachtungen nöthig war, die photographische Camera wiederholt mit dem gewöhnlichen Beobachtungsrohr auszutauschen, so hatte ich die Quarzplatte nicht an der Camera, sondern an einem mit dem beweglichen Arme des Spectralapparates verbundenen Träger befestigen lassen, so dass sie ständig in der justirten Stellung blieb, wodurch die beim Austausch unvermeidlichen Orientirungsfehler ausgeschlossen waren. Die Quarzplatte war hinreichend leicht um eine zur optischen Linse $\parallel$ Richtung drehbar und wurde mit Hülfe von Polarisator und Analysator unter Benutzung einer intensiven Lichtquelle so gedreht, dass ihre optische Axe $\perp$ zur Einfallsebene des Lichtes stand. Diese Lage wurde während der Versuchszeit nicht mehr geändert.

Die $\parallel$ zur Einfallsebene polarisirte Componente des Lichtes durchlief also die Platte als ausserordentliche, die $\perp$ zu der Ebene polarisirte als ordentliche Welle. Beide mussten einen der optischen Länge ensprechenden Gangunterschied erfahren, der durch $d(n_e - n_0)/\lambda$ bestimmt ist, wenn $d$ die Dicke der Quarzplatte, $\lambda$ die Wellenlänge und $(n_e - n_0)$ die zugehörige Differenz der Brechungsexponenten bedeuten. Bei der vorhandenen Plattendicke war die Phasendifferenz für die beiden Wellen gleich

$\frac{22}{2}$ Wellenlängen für $\lambda_1 = 4219{,}7$ Å.-E.

$\frac{21}{2}$ „ „ $\lambda_2 = 4390{,}8$

$\frac{20}{2}$ „ „ $\lambda_3 = 4582{,}8$

In dem spectral zerlegten Lichte müssen also bei gekreuzten Nicols an den $\lambda_1$, $\lambda_3$ etc. entsprechenden Stellen, bei parallelen Nicols bei $\lambda_2$ etc. dunkle Interferenzstreifen auftreten. Kommt nun auf irgend eine neue Weise Phasenänderung in

Platte fallende Licht, so müssen bei *Beschleunigung* ponete die Interferenzstreifen nach *blau*, bei *Ver-* ch *roth* rücken.

B. die hinzutretende Phasendifferenz gleich $0{,}2\,\lambda$, cht der Wellenlänge $\lambda_2$ nicht mehr $21/2$ sondern gen Licht der Welle

$$\lambda = \frac{d(n_e - n_0)}{21/2 - 0{,}2} = 4476{,}0 \text{ A.-E.}$$

enlängen Unterschied zeigen, weshalb nun der n dieser Stelle auftreten muss. Der Kürze wegen be- n Folgenden die mit einem Gangunterschied von $22/2$, rsehenen Interferenzstreifen durch XXII, XXI etc. er angeführten Formel folgt dann unter der in zen richtigen Voraussetzung, dass die durch Re- ugte Phasenänderung für benachbarte Spectral- itisch ist, ohne weiteres die Grösse der Aende- hat nur einfach den Werth, bei dem der Streif n unter einem bestimmten Winkel auftritt und rige $n_e - n_0$ zu ermitteln. Berechnet man dann $n_0)/\lambda$, so wird der Unterschied $(19/2 - k)$ z. B. für terferenzstreifen die Phasenänderung direct in $\lambda$ an-

das Licht einmal nur durch die erste, dann durch beide Projectionslinsen auf den Spalt fallen und liess, um Verhältnisse zu haben, die bei den Versuchen auftraten, das Licht unter 80° von einem Crownglase reflectiren.

Für die Abstände der Streifen von der 4. Cyanlinie in Trommeltheilen der Messschraube (vgl. Seite 426) erhielt ich

| | | XIX | XXI |
|---|---|---|---|
| bei Anwendung | einer Projectionslinse | 1115 | 2558 |
| | zweier Projectionslinsen | 1107 | 2558 |

also bis auf die Beobachtungsfehler übereinstimmende Werthe.

In gleicher Weise überzeugte ich mich, dass *schiefer Auffall* des auf den Spalt projicirten Lichtes keinen Einfluss auf die Lage der Streifen hatte.

Bei starker seitlicher Beleuchtung des Spaltes traten die gleichen Zahlen wie bei guter centraler Beleuchtung auf, wie folgende Werthe zeigen

| | | XIX | XXI |
|---|---|---|---|
| Beleuchtung | linksseitig schief | 3345,5 | 1112,6 |
| | central | 3344,4 | 1112,4 |
| | central | 3346,6 | 1110,5 |
| | rechtsseitig schief | 3341,4 | 1107,8 |

2. Von sehr wesentlichem Einflusse auf die Streifenlage erwies sich die *Spaltweite.* Veränderungen von 0,02 mm genügten, um merkliche Verschiebungen der Streifen zu erzeugen, wie aus folgenden Beobachtungen zu ersehen ist:

| | Spaltweite | XIX | XX | XXI | XXIII |
|---|---|---|---|---|---|
| gerade Durchsicht | $a$ mm | 278,5 | 1098,0 | 1852,1 | 2545,6 |
| | $a + 0{,}019$ mm | 272,5 | 1090 | 1842,1 | 2536,4 |
| reflectirt (ohne Phasenänderung) | $a + 0{,}019$ mm | 263,2 | 1086,4 | 1853,2 | 2541 |

Den Grund zu dieser Erscheinung fand ich in der durch einseitige Spalterweiterung — nur eine Spaltbacke war beweglich — gegebenen unsymmetrischen Verlängerung des Spectrums. Denken wir uns eine ideale Lichtlinie spectral zerlegt, so wird das Spectrum bei obiger Anordnung scharfe, schmale Inter-

zeigen. Fügen wir der Linie nach einer Seite
o werden die zu den einzelnen Linien gehörenden
ch gegen das erste verschoben und zum grössten
nanderfallen; infolgedessen müssen sich die Inter-
*einseitig* verbreitern. Bedeutet 1 in der Skizze das
das der rechten Spaltgrenze zugehörende Spectrum,
esultirende Spectrum sein und die beobachtete Ver-
Streifen wird leicht verständlich. Wegen dieser
musste ich meine ursprüngliche Absicht, bei der
der Nähe des Polarisationswinkels durch Spalt-
nehr Helligkeit zu erzielen, aufgeben und durch
sition die geringere Lichtstärke zu compensiren

ei derartigen — in verschiedenen Untersuchungen
n — Versuchen also grosse Vorsicht nöthig. Der

Violett

Spalt war auch bei der mit $(a+0{,}19)$ mm bezeichneten Breite noch so wenig geöffnet, dass die durch Staubtheilchen etc.

oder Spectrallinien zu messen. Da erstere nicht mit genügender Schärfe auf den Photogrammen zu erhalten waren, so war ich auf electrisches Licht angewiesen, das uns glücklicherweise auch bei Ausnützung der grössten Helligkeitsfläche — Kohlen unter 45° gegen die Condensoraxe und Benutzung der + Kohle — stets die Cyanlinien in hinreichender Intensität liefert, sodass sie auf den Photogrammen mit guter Schärfe auftreten. Diese habe ich bei sämmtlichen Messungen als Marken benutzt.

Um dann die Dicke der Interferenzplatte für das durchgehende Licht *constant* zu halten, genügte die ständige Einstellung der gleichen Fadenmarke auf eine jener Linien, wie ich durch besondere Versuche feststellte, indem eine Veränderung des Einfallswinkels um 25′ nur eine Streifenverschiebung um $12^r$ zur Folge hatte und daher bei einem Einstellungsfehler von 20″ nur $0{,}06^r$ Lageänderung — also eine verschwindende Grösse — stattfand.

4. Die *Ermittelung der Phasendifferenz* mit Hülfe der Formel $d(n_e - n_0)/\lambda$ erfordert genaue Kenntniss der vorkommenden Grössen.

Der Werth $\lambda$ lässt sich, wie ich unten in § 5 zeigen werde, sehr genau bestimmen.

Der Werth $d$ ist nur auf optischem Wege genau genug zu finden. Nach angenäherter Bestimmung der Dicke mit dem Dickenmesser lässt sich die Ordnung der Interferenzstreifen ermitteln und daraus ein genauerer Werth $d$.

Eine erste Messung führte hier mit Hülfe von drei Streifen auf die Werthe

| | | | |
|---|---|---|---|
| $d =$ | 0,48 774 | mm | (XXII) |
| $d =$ | 853 | „ | (XXI) |
| $d =$ | 896 | „ | (XX) |
| $d =$ | 0,48 841 | | |

Da die Abweichung vom Mittel 0,00 067 mm beträgt und eine um 0,0001 mm fehlerhafte Dickenmessung schon 0,0022 $\lambda$ Fehler in der Bestimmung der Phase gibt, so genügte dieser Werth nicht. Den Grund der starken Abweichung konnte ich erst nach Kenntniss der in § 2 besprochenen Fehlerquelle angeben. In der That ergaben Messungen mit möglichst eng gestelltem Spalte die Werthe

[illegible]

[illegible]

[illegible]

weit nach gelb-grün gerückt ist, weshalb die im Blau liegenden Streifen bei gleicher Expositionszeit weniger scharf begrenzt, als bei den oben genannten Platten waren.

Die Expositionszeiten schwankten zwischen $^1/_2$ und 30 Minuten.

War die Platte hinreichend belichtet, so liess sie bei geeigneter Entwickelung — meist unter starkem Bromkalizusatze — eine auch von chemischen Schleiern freie Hervorrufung zu. Die Interferenzstreifen erschienen dann in der Mitte glasklar, waren nicht zu breit und beiderseitig gut begrenzt, sodass sie sehr gut eingestellt werden konnten. Dass natürlich bei Aufnahmen in der Nähe des Polarisationswinkels trotz einer oft bis zu 30 m gesteigerten Exposition weniger gut ausgeprägte Streifen zu erhalten waren, liegt in den ungünstigen Lichtverhältnissen begründet.

Die *Einstellung auf die Streifen* ist mit überraschender Genauigkeit durchzuführen, wenn das Auge durch geeignete Schirme vor Nebenlicht geschützt ist und die Platte Licht von geeigneter Stärke nur von vorn erhält. Bei nicht ermüdetem Auge und guter Beleuchtung wichen die einzelnen Zahlen in einem Beobachtungssatze nur selten um fünf Trommeltheile ($1^r = 0{\cdot}005$ mm) ab, bei minder gut ausgeprägten Streifen kamen Abweichungen bis zu $10^r$ vor. Waren die Abweichungen grösser, so wurden die Platten verworfen.

Für jeden Streifen wurden 5 Einzeleinstellungen gemacht.

Aus den auf ca. 500 Platten mit zwei Interferenzstreifen ausgedehnten Messungen ergibt sich, dass die Lage gut ausgeprägter Streifen bis auf $2$—$3^r = 0{\cdot}015$ mm genau anzugeben ist und dass daher Abweichungen in der Lage der Streifen bis $5^r$ als in die Grenze der Beobachtungsfehler fallend zu betrachten sind.

Durch wiederholte Messung der Fädendistanzen stellte ich dann noch fest, dass die empfindliche Schicht der Platten durch die Entwickelungsbäder etc. messbare Verziehungen nicht erlitten, eine auch von den Potsdamer Astronomen constatirte Thatsache.

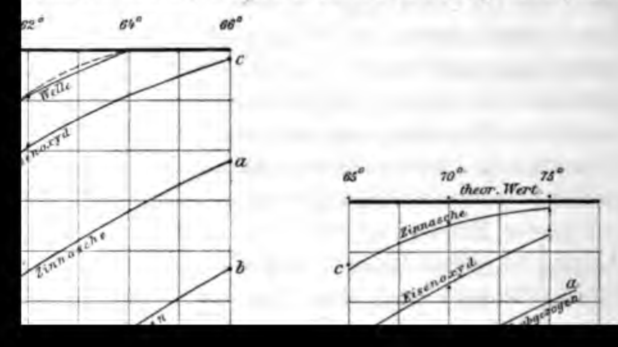
---

Die ausserordentlich scharfe Lagebestimmung der Streifen empfiehlt übrigens, die Photographie auch auf Messungen *der*

*Polarisationsebene* anzuwenden. Eine von Magnus Methode bestimmt diese Grösse aus der Lage- eines dunklen Streifens, welcher durch eine ⊥ hliffene zwischen zwei Nicols angebrachte Quarz- pectral zerlegten Lichte erzeugt wird. Würde erschiebungen photographisch fixiren, so liessen en bis mindestens 0°.003 und wahrscheinlich noch tteln.

2. **Die Wirkung der Polirmittel.**

Polirmittel einen wesentlichen Einfluss auf die stanten haben, wies schon Seebeck[1]) nach, in-



schritt zu bezeichnen. Sind auch nicht alle Substanzen mit dem gleichen Erfolge zu reinigen, so genügt die Methode doch für die grösste Zahl der Gläser und härteren Krystalle und ermöglicht eine ausgedehnte einwurfsfreie Experimentaluntersuchung der Reflexionserscheinungen.

Da Drude[1]) später entgegen Wernicke die Behauptung aufstellte, dass die Politurschichten auf keine Weise zu entfernen sind, so hielt ich eine nochmalige Untersuchung der Angelegenheit für nothwendig.

Ich theile zunächst die gemachten Beobachtungen mit, indem ich in den Tabellen die in Trommeltheilen ausgedrückten Abstände der Interferenzstreifen von den Cyanlinien angebe. Die Flächen wurden nacheinander einer unten angegebenen Behandlung und nach jeder Procedur der Messung unterworfen.

I. **Leichtes Silicatflint**[2]) *O* 154 $n_F = 1,5804$.

1. Die Fläche mit Gelatine begossen und diese nach dem Hartwerden entfernt. (Fortsetzung siehe p. 430.)

Tabelle I.[3])

Prisma 0,154 $n_F = 1,5804$. Leichtes Silicatflint.

| Einfallswinkel | 1. 1 mal abgezogen | 2. noch 2 mal abgezogen | 3. mit Wasser gewaschen und abgezogen | 4. 3$^m$ polirt | 5. 1 mal abgezogen und 10$^m$ polirt | 6. noch 10$^m$ polirt | 7. 2 mal abgezogen | Ordnung der Interferenzstreifen |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 55° | — | — | 3784 | 3784 | — | 3777 | 3784 | XVII |
| | 2588 | — | 2582 | 2577 | — | 2576,5 | 2583,7 | XIX |
| | 1163 | — | — | — | — | 1139 | 1164,3 | XXI |
| 60° | 3702 | 3699,7 | 3699 | 3666,5 | 3740 | 3725 | 3699 | XVII |
| | 2472 | 2469 | 2472 | 2435 | 2516 | 2890 | 2465 | XIX |
| 65° | 3740 | — | 3740 | — | — | — | — | XVII |
| | 2523 | — | 2518 | — | — | — | — | XIX |
| | 1062,4 | — | 1066,3 | — | — | — | — | XXI |
| 80° | 3675 | — | 3678,5 | — | — | — | — | XVII |
| | 2457,3 | — | 2456,7 | — | — | — | — | XIX |

1) Drude, Wied. Ann. **36.** p. 559

2) Die Präparate sind sämmtlich Jenenser Gläser. Die Zahlen beziehen sich auf die Schmelznummer.

3) Die Nullpunktstellungen der Streifen, wo keine Phasendifferenz vorhanden ist, sind $2540_T$ XIX u. $1090_T$ XXI und $1_T$ Verschiebung entspricht 0,00072 bez. 0,00065 $\lambda$ Phasenänderung.

zweimal begossen und gleich nach dem zweiten Abzug ge-
ge Reste der Gelatine hafteten noch;
Reste im warmen destillirten Wasser entfernt; die Fläche
asser gewaschen, mit Gelatine begossen und nach Abzug

e 3 Min. mit rothem Eisenoxyd polirt, mit Leitungs-
estillirtem Wasser gewaschen, mit Fliesspapier und Leinen

äche abgezogen, 10 Min. polirt und wie in 4. weiterbehandelt.
10 Min. polirt und wie in 4. weiterbehandelt;
al abgezogen und gemessen. Beim zweiten Abzug wurde
olgenweise entfernt.

I. **Schweres Silicatflint, 604,** $n_F = 1,6860$.

er Werkstatt gelieferte polirte Fläche mit Wasser gewaschen
t;
oxydpulver trocken an einzelnen Punkten des Spiegels auf-

r in Aether suspendirt, mit Pinsel aufgetupft;
e mit Aether abgespült, mit Leinen gereinigt und getrocknet;
r wie in 3 an 5 Flecken aufgetupft;
6 neue Flecken aufgetupft;

Tabelle II.

Prisma 604 $n_F = 1,6860$.

7. grössten Theil der Fläche betupft;
8. die Fläche dreimal abgezogen;
9. 10 Min. mit Eisenoxyd polirt;
10. abgezogen und 10 Min. mit Zinnasche polirt;
11. Einmal abgezogen.

III. **Silicatcrown**, $O\,20\; n_F = 1{,}5078$.

1. Fläche abgezogen;
2. 10 Min. mit Zinnasche polirt;
3. 10 Min. mit Eisenoxyd polirt;

## Tabelle III.

Prisma $O\,20$, $n_F = 1{,}5078$.

| | abgezogen | Zinnasche | Eisenoxyd | |
|---|---|---|---|---|
| 58 | — | 1076,2 | — | XXI |
| 60 | 1089 | 1084 | — | |
| 61 | — | 1078 | — | |
| 63 | — | — | 1093 | |
| 70 | 1090 | — | 1085 | |
| 80 | 1089 | — | 1094 | |

IV. **Schwerstes Bariumsilicatcrown**, $O\,1267\; n_F = 1{,}6202$.

1. Die Fläche einmal abgezogen;
2. nach einigen Tagen hatte sich eine Oberflächenschicht, die das Blau erster Ordnung ($d = 282 \times 10^{-6}$ mm) zeigte, gebildet, — an dieser gemessen;
3. 10 Min. polirt und abgezogen.

## Tabelle IV.

Prisma 1267. Schwerstes Barium-Silicat-Crown.

| Einfallswinkel | 1. 1 mal abgezogen | 2. mit einer blaufarbigen Oberflächenschicht bedeckt | 3. polirt und 1 mal abgezogen | Ordnung |
|---|---|---|---|---|
| 20° | 2535 | — | 2546 | XIX |
| | 1078,2 | — | 1092 | XXI |
| 30° | 2532 | — | 2540 | XIX |
| | 1085,3 | — | 1088 | XXI |
| 35° | — | 2532 | 2540 | XIX |
| | 1090,7 | 1086,3 | 1097 | XXI |
| 40° | — | 2526 | — | XIX |
| | — | 1080,4 | — | XXI |
| 50° | — | 2491,2 | 2571 | XIX |
| | 1108,3 | 1036,3 | 1127 | XXI |

## V. Kalkspath.

Zinnasche polirte Fläche aus der Werkstätte von Steeg

läche mit Gelatine abgezogen; es blieb nach dem Abzuge
ttes Häutchen;
läche darauf 10 Min. mit Eisenoxyd polirt;
eichsbeobachtungen an einer Spaltfläche.

Tabelle V.

Kalkspath (XXI).

| Ordentliche Welle | | | | Ausserord. Welle |
|---|---|---|---|---|
| 1. mit innasche polirt | 2. 1 mal abgezogen | 3. mit Eisenoxyd polirt | 4. Spaltfläche | |
| — | — | — | — | 1044,7 |
| 977,7 | 920,9 | 1024,7 | 1050,7 | — |
| — | — | — | — | 1063,5 |
| — | — | 1051,8 | 1070,6 | 1068,7 |
| — | — | — | 1089,5 | 1089,4 |
| 1055,2 | 1003 | 1083,6 | 1085.4 | — |

ma 604 *mit einem dünnen Collodionhäutchen bedeckt.*

Tabelle VI.

2. Diese Aenderungen können bei gleicher Behandlung einer Fläche wesentlich verschieden sein für gleichfarbiges Licht bei verschiedenen Winkel und für Licht verschiedener Farbe bei dem gleichen Winkel. Während z. B. beim Glase *O* 154 durch Politur kräftige Aenderungen für den Winkel 60° eintreten, sind sie beim Winkel 55° nur sehr klein.

3. Bei den Gläsern geben fremde Schichten nach meinen Beobachtungen zu Beschleunigung Anlass, während beim Kalkspath die gleiche Behandlung Verzögerung ergibt, *in jenem Falle wird daher das Ellipticitätsgebiet kleiner in diesem grösser* (vgl. die Figur p. 428).[1])

4. In Uebereinstimmung mit Wernicke finde ich

*Bei fest zusammenhängenden Körpern, wie Flint- und hochbrechenden Crowngläsern, kann man durch den Abzug mit Gelatine einen unfehlbar constanten Zustand der Oberfläche erzielen, so dass für die Ellipticitätsconstanten des reflectirten Lichtes fest bestimmte und stets wieder zu erhaltene Werthe gefunden werden.* (Vgl. die in Tab. I und IIa fett gedruckten Zahlen.)

Besonders bei niedrigbrechenden Crowngläsern ist eine völlige Reinigung schwerer zu erzielen; meist gelingt es, durch alkalische Zusätze zur Gelatine die Reinigung befriedigend zu bewirken. Beim Kalkspath, bei dem wegen der stets durchzuführenden Vergleichsbeobachtungen an Spaltflächen, eine solche Reinigung von hohem Interesse wäre, ist es mir bis jetzt noch nicht gelungen, die Gelatine so zu modificiren, dass sie reine Flächen liefert.

Den Grund, dass das Wernicke'sche Gelatineverfahren nicht bei allen Substanzen zum Ziele führt, glaube ich in einer chemischen Einwirkung und dadurch erfolgenden Umänderung der Oberflächenschicht sehen zu sollen, der natürlich empfindliche Materialien wie Crowngläser, Kalkspath, Antimonglanz etc. in ganz anderer Weise wie härtere Substanzen ausgesetzt sind.

5. Die Einwirkung des Polirmittels liess sich bei dem von mir untersuchten Glase *O* 20 nur in dem Ellipticitätsgebiete und wenig über die Grenzen hinaus constatiren. Während

---

1) Graphische Darstellung der beobachteten Phasendifferenzen, die Reihenfolge der verschiedenen Behandlungen ist durch *a*, *b*, *c*, *d* angedeutet.

s Gebietes starke Abweichungen beobachtet werden,
nd in der Nähe der Grenzen nur geringe Werthe
unigung auf und diese sind ein *empfindliches Prüf-
e Oberfläche rein oder noch mit einer fremden Schicht*
Bei dem Vorhandensein einer fremden Schicht
n nämlich in der Nähe der Grenze des Ellipticitäts-
h Verschiebungen der Interferenzstreifen über den
ainaus und beobachtet entgegengesetzte Phasen-
von einigen Tausendtheilen der Wellenlänge. Vgl.
und IV. In der letzteren z. B. bleiben die Inter-
n beim Uebergange von 20° zu 30° auf dem
bei der in Columne 4 bezeichneten Versuchsreihe
während sie bei den in 1 notirten Beobachtungen
gativen Seite durch den Nullpunkt auf die positive
; dadurch verkleinern sich die Grenzen des Ellip-
tes und man beobachtet beim Glase *zu geringe*

beim Glase[1]) keine Controlle wie beim Kalkspath
die Beobachtungen an reinen Spiegeln angestellt
nd wir auf Prüfmittel, auf die uns die Versuche
n müssen, angewiesen. Als derartige *Criterien für*
der Fläche möchte ich hinstellen:

Die geringste Dickenänderung der Schicht ruft nun gleich ganz wesentliche Aenderungen in den Phasendifferenzen hervor. Wollte man daher die Constanz an abgezogenen Spiegeln auf die oben genannte Weise deuten, so müsste man annehmen, dass stets eine Gelatineschicht von einer bis auf Millionstel des Millimeters übereinstimmenden Dicke sitzen bliebe.

Die Beobachtungen an derartigen über die Spiegel gezogenen feinen Häutchen scheinen mir noch manchen interessanten Aufschluss auch über Fragen der Molecularphysik zu versprechen. Ich gedenke darüber weitere Versuche durchzuführen.

Hier will ich noch auf folgenden aus den Beobachtungen folgenden Punkt hinweisen.

*Der Durchgang des Polarisators durch die 90°-Stellung, der für die mit Collodion überzogene Fläche zwischen 53° 20′ und 56° 20′ erfolgt, ist ein Zeichen, dass schon bei dieser geringen Schichtdicke das Collodion als Grenze auftritt.*

Der genannte Durchgang des Nicol durch die 90°-Stellung erfolgt stets beim Polarisationswinkel, dieser liegt aber für das betreffende Glas bei 59°, wir haben somit durch den Ueberzug einen anderen Polarisationswinkel erhalten.

### 3. Die Einwände Drudes gegen meine Beobachtungen am Kalkspath und seine Theorie der Oberflächenschichten.

Drude hat gegen meine Beobachtungen am Kalkspath den Einwand der Unrichtigkeit erhoben[1]) und durch neue Versuche nachzuweisen gesucht, dass die elliptische Polarisation an frischen Spaltflächen fast verschwindend klein ist. Er hält infolgedessen die Wied. Ann. 36. p. 559 ausgesprochenen Sätze aufrecht, dass die Reflexion an Spaltflächen der Theorie gemäss erfolge und dass die an polirten Flächen beobachtete starke elliptische Polarisation auf der Wirkung der Polirmittel zurückzuführen sei.

Ich habe auf diese Einwände bisher nicht geantwortet, da mir daranlag, erst völlige Klarheit in die Frage zu bringen. Dazu bedurfte es nicht nur einer Aufklärung unserer am Kalkspath gefundenen Differenzen, sondern es musste durch sorgfältige und umfassende Versuche festgestellt werden, in

1) Drude, Wied. Ann. 46. p. 265 ff.

Polirmittel denn überhaupt auf die Erscheinung

n ich durch neue Versuche mit einem ganz anderen
und an neuen Spaltflächen meine Königsberger
esentlichen wieder erhalten, habe ich mich lange
h bemüht, an der Hand der Drude'schen Angaben
htungen zu wiederholen, um den Grund unserer
n zu ermitteln. Erst durch gemeinsame Arbeiten
Göttingen, die uns leider nicht zur gewünschten
rten, lernte ich seinen Apparat vollständig kennen
un erweisen zu können, dass *seine Resultate durch*
*nordnung der Versuche getrübt sind.*

ässt das Sonnenlicht von einem Heliostaten auf
s der Collimatorlinse befindliche runde Oeffnung
n Durchmesser ohne Verwendung einer Projec-
len. Das ‖ Lichtbündel trifft dann die Objectiv-
ngt von dieser *convergent* gemacht zu dem Spiegel,
*genau in Focalweite von der Linse absteht.* Von
lurch den Compensator in das auf ∞ gestellte
rohr.

ergenz des auf den Spiegel fallenden Lichtes hängt
en Dimensionen der Oeffnung und der Focalweite

habe[1]), fehlerhafte Orientirungen der Quarzplatten im Compensator stark geltend, die bei der 45 Grad-Stellung des Nicols verschwinden. Durch zwei Messungsreihen bei symmetrisch zur Einfallsebene liegenden Nicolstellungen kann man diese Fehler sehr herabdrücken, aber beim Kalkspath sind diese Doppeleinstellungen wegen Verwendung von uniradialen Azimuthen ausgeschlossen und die Fehler gehen mit vollem Betrage in die Messungen.

Diesen beiden Umständen schiebe ich die kleineren Werthe der Drude'schen Zahlen zu.

Zum Beweise dieser Behauptungen führe ich zunächst an, dass Drude in seinen eigenen Zahlen Abweichungen hat, die die Grenze der Beobachtungsfehler weit überschreiten. An der gleichen Spaltfläche legte er folgende Zahlen für die in $\lambda$ ausgedrückte Phasendifferenz $\Delta$ fest:

| Einfallswinkel | $A = 45°$ $\omega = 0°$ | 7° und 4° 4,7° | 45° − 90° | (Schmidt) Neue Methode | (Schmidt) Königsberger Zahlen |
|---|---|---|---|---|---|
| $\bar{\varphi} - 1°$ | $\Delta = 0{,}007\,\lambda$ | $= 0{,}003\,\lambda$ | $= 0{,}006\,\lambda$ | | |
| $\bar{\varphi} - 0{,}5°$ | $\Delta = 0{,}023\,\lambda$ | $= 0{,}004\,\lambda$ | $= 0{,}017\,\lambda$ | | |
| $\bar{\varphi} + 0{,}5°$ | $\Delta = 0{,}5 - 0{,}022\,\lambda$ | $= 0{,}5 - 0{,}018\,\lambda$ | $= 0{,}5 - 0{,}021\,\lambda$ | — | — |
| $\bar{\varphi} + 1°$ | $\Delta = 0{,}5 - 0{,}007\,\lambda$ | $= 0{,}5 - 0{,}004\,\lambda$ | $= 0{,}5 - 0{,}006\,\lambda$ | — | — |
| $\bar{\varphi} + 3{,}5°$ | $\Delta = 0{,}5 - 0$ | $= 0{,}5 - 0$ | $= 0{,}5 - 0$ | $= 0{,}5 - 0{,}025\,\lambda$ | $= 0{,}5 - 0{,}045\,\lambda$ |
| $\bar{\varphi} + 3°$ | $\Delta = 0{,}5 - 0$ | $= 0{,}5 - 0$ | $= 0{,}5 - 0$ | $= 0{,}5 - 0{,}012\,\lambda$ | $= 0{,}5 - 0{,}028\,\lambda$ |
| $\bar{\varphi} + 5{,}1°$ | $\Delta = 0{,}5 - 0$ | $= 0{,}5 - 0$ | $= 0{,}5 - 0$ | $= 0{,}5 - 0$ | $= 0{,}5 - 0{,}005\,\lambda$ |

$\bar{\varphi}$ = Polarisationswinkel, $A$ = Analysatorstellung,
$\omega$ = Hauptschnittazimuth des Spiegels.

Kalkspath ist aber kein so inconstantes Material, dass Abweichungen von 0,019 $\lambda$ zu erwarten stehen; ich kann diese nur durch die oben genannten Fehlerquellen erklären und werde auch durch die Unsymmetrie der mittleren Zahlen in der dritten Colonne bekräftigt.

Da Drude mir vorwarf, dass der von mir benutzte Compensator ungenaue Werthe liefert, so stellten wir auf meinen Vorschlag die gleichen Beobachtungen an der gleichen Glasfläche an. Die leicht aus der Tabelle VII zu ersehende gute Uebereinstimmung zwischen unseren Werthen dürfte die Unrichtigkeit seiner Behauptung erweisen.

1) Zeitschrift für Instrumentenkunde p. 439. 1891.

## Tabelle VII.

Prisma 604.

| en e | Paralleles Licht | | | Convergentes Licht | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Anatysator ca. 3° gegen die Einfallsebene | | | Analysator ca. 3° gegen die Einfallsebene | | | Analysator ca. 45° gegen die Einfallsebene | | |
| | I. | —Mittel— | II. | I. | | II. | I. | | II. |
| 8 | 0,072 | (0,079) | 0,086 | **0,06** | (0,105) | 0,150 | 0,085 | (0,083) | 0,082 |
| 36 | 0,181 | (0,196) | 0,211 | **0,07** | (0,280) | 0,383 | 0,190 | (0,192) | 0,195 |
| 8 | 0,321 | (0,340) | 0,360 | 0,209 | (0,327) | **0,445** | 0,348 | (0,343) | 0,338 |
| 5 | 0,333 | (0,356) | 0,387 | 0,278 | (0,350) | **0,422** | 0,367 | (0,372) | 0,378 |
| 42 | | | | | | | | | |
| 72 | | | | | | | | | |

sind. Näher als $1^1/_2{}^0$ konnte ich wegen der geringen Lichtstärke nicht an den Polarisationswinkel herankommen. Die graphische Darstellung des Verlaufes der Ellipticität unter Zugrundelegung der neuen Werthe macht es jedoch wahrscheinlich, dass die mit dem Compensator in der Nähe des Polarisationswinkels ermittelten Werthe nicht weit von der Wirklichkeit abweichen.

Mit Sicherheit ergeben die neuen Beobachtungen, die ich wiederholt bestätigen konnte, dass die Drude'schen Werthe für die Ellipticität am Kalkspath zu klein sind und dass der Kalkspath ein viel grösseres Ellipticitätsgebiet besitzt, als es Drude ermittelt hat.

Eingehendere Untersuchungen besonders an verschieden gegen die optische Axe orientirten Spiegelflächen will ich ausführen, sobald mir auch beim Kalkspath eine völlige Reinigung der Flächen vom Polirmittel gelungen ist. Augenblicklich kam es mir nur darauf an, aufs Neue zu erweisen, dass die Spaltflächen Werthe für die Ellipticität ergeben, die keineswegs verschwindend sind und dass infolge dessen die Reflexion nicht gemäss der Theorie erfolgt.

Den p. 432—434 angestellten Discussionen möchte ich hier noch einige Bemerkungen zufügen. Drude[1]) hat unter sehr allgemeinen Annahmen eine geometrische Theorie — vielfache Reflexion — der Oberflächenschichten entwickelt. Die p. 875 abgeleitete Schlussformel verlangt, dass Medien vom *gleichen Brechungsindex in gleicher Weise vom gleichen Polirmittel afficirt werden.* Meine Beobachtungen am Kalkspath und dem Prisma 604, deren Indices ($n_F$) 1;6679 bez. 1,6860 sind, ergeben eine *Beschleuniguny* beim Glase, also ein *Kleinerwerden* der Ellipticität, eine *Verzögerung* beim Spathe, also ein *Grösserwerden* der Ellipticität durch die Polirschichten, ein Resultat, was dem von Drude theoretisch abgeleiteten widerspricht.

Es erscheint mir nach allen Beobachtungen höchst zweifelhaft, ob wir uns überhaupt die Vorstellung zu bilden haben, dass ein polirter Spiegel einen Ueberzug einer etwa aus feinstem Glas- und Polirstaub bestehenden Schicht enthält, in deren Innern vielfache Reflexionen die elliptische Polarisation erzeugen.

---

1) Drude, Wied. Ann. **36.** p. 865 ff. 1889.

ınten sonst die Streifen in der Nullstellung bei bachtet werden, die sie nur zeigen, wenn keine nz auftritt?

ten wir uns die stets nach Politur und Gelatine- zu erhaltende Constanz der Werthe für die nz erklären, wenn diese durch solche Schichten iirender Dicke entständen?

te man ferner die Beobachtung deuten, dass eine e Aenderungen in der Phasendifferenz nicht bei ı und nicht gleichzeitig für Licht aller Farben ucht?

en wir endlich das Polirmittel für eine Erschei- ortlich machen, und ihm die Abweichungen von zuschieben, da uns sämmtliche Beobachtungen en, dass bei Flächen, an denen noch Politurstaub *Annäherung an die Theorie erfolgt, also die Politur egentheil von dem erzeugt, was sie leisten soll?*

---

e das Resultat der vorliegenden Arbeit dahin

## 2. *Bemerkungen zu Hrn. Paschen's Abhandlung „Ueber die Emission erhitzter Gase"; von E. Pringsheim.*

---

In seiner Arbeit „Ueber die Emission erhitzter Gase" glaubt Hr. Paschen[1] eine Frage entschieden zu haben, welche von Hittorf[2] und W. Siemens[3] aufgeworfen worden ist, und mit der auch ich mich in meinen letzten Arbeiten[4] beschäftigt habe. Die beiden genannten Autoren haben gezeigt, dass Sauersoff, Stickstoff, Kohlensäure und Wasserdampf bei sehr hohen Temperaturen, welche die der nichtleuchtenden Bunsenflamme weit übertreffen, keine sichtbaren Strahlen aussenden und haben daraus geschlossen, dass das von den Flammen ausgehende Licht nicht eine Folge der hohen Temperatur ist, sondern unmittelbar durch die chemische Action entsteht. Daran schloss sich die weitere Frage, ob Gase überhaupt die Eigenschaft haben durch blosse Temperaturerhöhung zur Emission von *Licht*strahlen veranlasst zu werden; dass die obengenannten Gase *Wärme*strahlen in Folge ihrer Temperatur aussenden, das hat Siemens, allerdings auf Grund nicht ganz einwandfreier Versuche, angenommen. Meine eigenen Untersuchungen bezogen sich auf Metalldämpfe, sie haben gezeigt, dass sich überall, wo wir die spectrale Lichtemission an metallischen Dämpfen beobachten können, die Mitwirkung chemischer oder electrischer Processe nachweisen lässt, und ferner, dass das Leuchten der Na- und Li-Dämpfe ohne electrische Entladungen bei Temperaturen, bei denen sie in Flammen ein lebhaftes Licht aussenden, nicht eine Folge der Temperatur ist, sondern lediglich durch den chemischen Process hervorgebracht wird. Da wir demnach keinen einzigen Vorgang kennen, bei welchem ein Gas durch blosse Tem-

---

1) Paschen, Wied. Ann. **50.** p. 409. 1893.
2) Hittorf, Wied. Ann. **7.** p. 587. 1879 u. **19.** p. 73. 1883.
3) W. Siemens, Wied. Ann. **18.** p. 311. 1883.
4) E. Pringsheim, Wied. Ann. **45.** p. 428. 1892 u. **49.** p. 347. 1893.

hung ohne Mitwirkung electrischer oder chemischer
cht aussendet, und da wir andererseits sehen, dass
oder chemische Actionen allein, ohne Mitwirkung der
, das Leuchten von Gasen veranlassen können, so
mich zu der Aeusserung berechtigt: die Annahme,
durch blosse Temperaturerhöhung leuchten können,
der aus experimentellen noch aus theoretischen
thwendige Hypothese.

dem „Leuchten" der Gase habe ich in meinen
eiten immer nur das Aussenden des *Linien*spectrums
Elemente verstanden, weil sich meine Versuche
eses bezogen haben; wie es mit dem *Banden-*
eht, darüber habe ich keine auf eigene Beobachtungen
Meinung. Jedoch haben auch diejenigen Banden-
lche sich in Linien auflösen lassen, einen so voll-
eren Charakter, als die Linienspectra der Elemente [1]),
sich nicht undenkbar wäre, für die Entstehung
spectren eine Ursache zuzulassen, welche wir bei
spectren ausschliessen. Ganz unzulässig aber ist
das Linienspectrum der Elemente gewonnenen An-
unmittelbar auf jedes discontinuirliche Spectrum

Metallinien [1]) zu verstehen, z. B. beim Natrium die D-Linien. Die Pringsheim'sche Anschauung hätte aber keinen Sinn, wenn wir darunter etwas anderes, als irgend ein discontinuirliches Spectrum verstehen sollten.“ Ob meine Anschauung Sinn hat oder nicht, darüber zu discutiren, sehe ich mich nicht veranlasst, aber gegen die in dem angeführten Satze willkürlich vorgenommene Extrapolation meiner Ansicht muss ich mich entschieden verwahren. „Discontinuirliche“ Spectra kommen auch bei festen und flüssigen Körpern vor, hier handelt es sich nur um charakteristische *Gas-* also *Linien*-spectra.

Bevor ich jedoch auf die Frage eingehe, welcher Classe von Spectren die von Hrn. Paschen gefundene Emission von Kohlensäure und Wasserdampf angehört, möchte ich zunächst einmal untersuchen, welche neuen Beweise seine Arbeit für die Thatsache beigebracht hat, dass die ultrarothe Emission dieser Gase discontinuirlich und eine blosse Funktion der Temperatur ist. Die Versuche von Tyndall, Magnus und Röntgen [2]) hatten gezeigt, dass Kohlensäure und Wasserdampf Wärmestrahlen absorbiren und in erhitztem Zustande emittiren, H. W. Julius [3]) hat nachgewiesen, dass diese Gase bei ihrer Entstehung in der Flamme charakteristische Emissionsspectra im Ultraroth zeigen, und Ångström [4]) hat gefunden, dass Kohlensäure ein Absorptionsspectrum besitzt mit einem Maximum zwischen $\lambda = 3,5$ und $\lambda = 5,4\,\mu$ (welches mit dem von Julius gefundenen Emissionsmaximum übereinstimmt) und einem schwächeren zwischen $\lambda = 2,3$ und $\lambda = 2,8\,\mu$. Da somit erwiesen war, dass diese Gase ein charakteristisches Absorptionsspectrum haben, dass sie bei ihrer Entstehung in der Flamme ein diesem entsprechendes Emissionsspectrum aussenden und

1) Diese Auslegung ist allerdings etwas zu eng, da ich keinen Grund sehe, zwischen den „gewöhnlich“ und den nicht gewöhnlich beobachteten Linien einen Unterschied zu machen. Jedoch wird diese Einschränkung durch den folgenden Satz des Hrn. Paschen mehr als aufgehoben.

2) Röntgen, Wied. Ann. **23.** p. 1 u. 259. 1884.

3) H. W. Julius, Arch. Néed. des sciences exactes. **22.** p. 310. 1888. Die Licht- und Wärmestrahlung verbrannter Gase. Berlin 1890.

4) Ångström, Deutsche Revue. **1.** p. 597. 1892.

dlich bei Erhitzung durch Berührung mit heissen ärmestrahlen emittiren, so konnte gar kein Zweifel stehen, dass das Spectrum dieser Wärmestrahlen tionsspectrum der beiden Gase und ihrem Emissions- den Flammen genau entsprechen musste. Hrn. ebührt das Verdienst, diese Thatsache, an deren von vornherein niemand zweifeln konnte, mit ausser- einen Hülfsmitteln qualitativ und quantitativ nach- haben; das ist ein schöner Erfolg der Experimentir- cher unsere Kenntniss der ultrarothen Spectra efördert hat, kann aber für die Beurtheilung des Problems keine neuen Gesichtspunkte liefern.

n einer anderen Beziehung glaubt Hr. Paschen derlegung der von ihm bekämpften Ansicht neue ebracht zu haben. Er glaubt nämlich, man könne ner Auffassung, welche er fälschlich mir zuschreibt, d machen, dass die untersuchten Gase bei der mit den heissen Metallen nicht nur erwärmt, son- heilweise dissociirt werden, und dass diese Disso- die Ursache des Leuchtens zu betrachten sei. vand sucht er dadurch zu entkräften, dass er die

schlag von 566 Theilen gibt (was bei der erstaunlichen Empfindlichkeit spectralanalytischer Methoden nicht verwunderlich wäre), so ist nicht einzusehen, warum nicht bei 114° ein Ausschlag von 3 Scalentheilen erhalten werden soll. Die Dissociation schreitet im Anfangsstadium, wie wir wissen, nur sehr langsam mit der Temperatur fort, und es war daher auch vom Standpunkte der Dissociationshypothese kein anderer Verlauf als der von Hrn. Paschen gefundene zu erwarten. Dass aber diese Hypothese selbst begründet ist, möchte ich keineswegs behaupten.

Welcher Art sind nun die „discontinuirlichen" Spectra der $CO_2$ und des Wasserdampfes? Nach den Messungen des Hrn. Paschen besteht das Emissionsspectrum der $CO_2$ im wesentlichen aus einer Bande, welche etwa von $\lambda = 4{,}0$ bis $\lambda = 5{,}5\ \mu$ geht, der Wasserdampf hat mehrere Maxima, und die Emission erstreckt sich mit wechselnder Intensität ununterbrochen von $\lambda = 0{,}8$ bis weit über $\lambda = 8\ \mu$. Demnach geht die Emission der $CO_2$ über ein Spectralgebiet, welches im Normalspectrum etwa dreimal so gross ist, als das ganze sichtbare Spectrum, die des Wasserdampfes erstreckt sich über das gesammte untersuchte Gebiet, welches etwa 20 mal so gross ist, als das sichtbare. Hier kann man kaum noch von einem „discontinuirlichen" Spectrum sprechen; denn dann würde es überhaupt keine continuirlichen Spectra geben, da es keinen vollständig schwarzen Körper gibt, der alle Strahlen von $\lambda = 0$ bis $\lambda = \infty$ gleichmässig absorbirt und emittirt. Ganz analoge Spectra wie für Kohlensäure und Wasserdampf würde man bei allen festen und flüssigen Körpern finden, wenn man sie in genügend dünnen Schichten untersuchen würde und ganz entsprechende Absorptionsspectra sehen wie z. B. im sichtbaren Gebiete bei dünnen Metallschichten. Die Spectra von Kohlensäure und Wasserdampf sind also zwar durch die Lage ihrer Maxima für die betreffenden Gase charakteristisch, ebenso wie z. B. die Absorptionsmaxima des Blutfarbstoffes für diesen charakteristisch sind, aber sie sind keine charakteristischen *Gas*spectra, sondern entsprechen vollständig den continuirlichen Spectren fester und flüssiger Körper. Nun wäre es allerdings möglich zu behaupten, dass diese Spectren Bandenspectra sind, welche sich bei genauerer

ng in Linien auflösen lassen würden. Aber diese
lässt sich vorläufig nicht beweisen und es ist
icht vorhanden, dass die von Hrn. Paschen an-
Methode diesen Beweis jemals liefern kann.
den quantitativen Resultaten der Paschen'schen
hte ich nur auf eins eingehen. Er findet die In-
s $CO_2$-Maximums im Spectrum des nach seiner
etwa 1200° heissen Gases fast ebenso gross als in
flamme, und schliesst daraus, dass auch in dieser
n von Kohlensäure und Wasserdampf lediglich eine
lammentemperatur ist. Ob die Messungen auf gleiche
ahlender $CO_2$ unter gleichen geometrischen Be-
bezogen sind, lässt sich aus der Beschreibung der
eider nicht ersehen. Das Resultat jedoch ist nur
Einklang zu bringen mit den Versuchen von Julius,
den Flammen der verschiedenen Kohlenwasserstoffe
die Emissionsmaxima von Kohlensäure und Wasser-
, obwohl z. B. in der Bunsenflamme das Methan in
antitäten vorhanden ist, welches nach Tyndall
l so stark absorbirt als $CO_2$, und nach Ångström
eristisches Maximum besitzt. Von diesem Maximum
s findet sich weder in der Zeichnung des Flammen-

Alles in allem kann ich meine Ansicht nur dahin zusammenfassen, dass Hr. Paschen mir eine Anschauung untergelegt hat, die ich niemals ausgesprochen habe, und auch nicht hätte aussprechen können, ohne mich mit früheren Beobachtungen in einen ungelösten Widerspruch zu setzen, und dass demgemäss seine Versuche, welche sich gegen diese Anschauung richten, mit der von mir behandelten Frage nur in einem sehr losen Zusammenhange stehen.

Uebrigens scheint mir sehr wenig darauf anzukommen, ob man den Gasen die hypothetische Eigenschaft, bei hohen Temperaturen ein Linienspectrum auszusenden, zuschreibt oder abspricht, wenn man nur an der Thatsache festhält, dass bei allen Methoden, welche wir zur Erzeugung von Gasspectren anwenden, das Leuchten eine Folge electrischer oder chemischer Vorgänge ist.

Berlin, December 1893.

---

*Zusatz bei der Correctur.* Die vorstehenden Bemerkungen waren schon an die Redaction dieser Zeitschrift abgegangen, als zwei neue Arbeiten des Hrn. Paschen erschienen. In der einen [1]) von ihnen wird u. a. das ultrarothe Absorptionsspectrum des *flüssigen Wassers* untersucht, und es ergiebt sich, was schon Julius vermuthet hatte, dass dieses ein charakteristisches Maximum besitzt, welches mit einem Hauptmaximum des *Wasserdampfes* vollständig übereinstimmt. Ein besserer Beweis für meine Ansicht, dass diese ultrarothe Strahlung nicht den Charakter von Gasspectren besitzt, sondern vollständig dem Wärmespectrum fester und flüssiger Körper entspricht, konnte wohl nicht geliefert werden.

1) Paschen, Wied. Ann. 51. p. 1. 1894.

## 3. *Ueber normale und anomale Phasenänderung bei der Reflexion des Lichtes an Metallen;* *von W. Wernicke.*

(Hierzu Taf. VI Fig. 1—6.)

---

Die Aenderung der Eigenschaften des Lichtes, welche durch die Reflexion an Metallen bewirkt wird, ist von wesentlicher Bedeutung für unsere Vorstellungen von der Natur des Lichtes. Im Folgenden soll zunächst die alte Streitfrage über die Phasenänderung bei der senkrechten Zurückwerfung an dünnen Silberschichten entschieden werden.

Hr. O. Wiener[1]) hat in einer geschickten Experimentaluntersuchung die Methoden, welche ich früher in verschiedenen Abhandlungen veröffentlicht hatte, trefflich benutzt, war aber bei aller sonstigen Uebereinstimmung zu einem Hauptergebniss gelangt, welches dem meinigen geradezu entgegengesetzt ist. Er findet: „Die Aenderung der Phase bei senkrechter Reflexion des Lichtes an Silber nimmt von Null bis zu etwa dreiviertel Wellenlänge zu, wenn die Dicke des Silbers von Null bis zur Undurchsichtigkeit wächst. Die Phasenänderung entspricht einer Verzögerung und nicht einer Beschleunigung.“ Dagegen hatte ich unter denselben Umständen eine Beschleunigung von etwa einviertel Wellenlänge unzweifelhaft beobachtet. Da die Versuchsmethoden zuverlässig und genau sind, so muss der Widerspruch nothwendig in der verschiedenen Beschaffenheit der verwendeten Silberschichten seinen Grund haben. Nach Hrn. Wieners Angaben war sein Silber rein und cohärent, aber es haftete so wenig auf seiner Unterlage, dass er es abwischen konnte. Meine Metallschichten hafteten so fest am Glase, dass sie sich nur mit Mühe, meist nur durch Auflösen in Salpetersäure entfernen liessen.

Zerlegt man das von einer rückseits zur Hälfte mit Silberkeil[2]) belegten Glaslamelle senkrecht reflectirte Licht spectral,

---

1) O. Wiener, Wied. Ann. **31.** p. 629. 1887.

2) Keile, d. h. prismatische Schichten mit sehr kleinem brechenden Winkel sind zuerst von Quincke in seinen optischen Untersuchungen

so rücken sämmtliche von der Silberreflexion herrührende Interferenzstreifen allmählich nach dem violetten Ende des Spectrums, wenn man von der Dicke Null bis zur Undurchsichtigkeit des Silbers fortschreitet. Diese der Metallreflexion eigenthümliche Aenderung der Phase wollen wir im Folgenden die *normale* nennen; sie tritt zunächs nur ein, wenn das Silber fest an der Lamelle haftet. Ist letzteres nicht der Fall, so dass man das Silber vom Glase leicht entfernen kann, so rücken unter sonst gleichen Umständen die genannten Silberstreifen bei wachsender Dicke des Metalls stets nach der entgegengesetzten Seite, nach dem Rothen zu; diese Phasenänderung soll die *anomale* genannt werden.

Setzt man die Lamelle so, dass die Keilscheide senkrecht zum Collimatorspalt steht, so sieht man im Falle der normalen Phasenänderung die Erscheinung Fig. 1; im Falle der anomalen die in Fig. 2 dargestellte. Im ersteren Falle sind die Silberstreifen um (ungefähr) $^1/_4$ Streifenabstand nach dem Violett, im andern $^3/_4$ nach dem Roth verschoben; beide Streifensysteme, die Glas—Luft- und die Glas—Silberstreifen, sind in jedem Falle durch einen deutlichen scharf ausgeprägten dunklen Bogen verbunden, welcher der Reflexion des Lichtes an den dünnsten Stellen des Metallkeils entspricht.

Die Frage, welche sich sofort aufdrängt, ist die: welches ist der Grenzfall beider so entgegengesetzten Erscheinungen. Auch diesen habe ich schon früher in zahlreichen Fällen beobachtet; ich erhielt bei der erwähnten Versuchsanordnung immer das Bild Fig. 3. Die Glassilberstreifen waren mit den Glas—Luftstreifen sowohl nach dem Violett als nach dem Roth durch einen dunklen Bogen verbunden; in manchen Fällen waren die nach Violett gehenden dunkler, in anderen die nach Roth; zuweilen auch die Stärke beider Bogen nahezu gleich.

---

und später von allen angwendet worden, die sich mit dergleichen Experimenten beschäftigten. Sie haben ausser dem Vorzug der leichten Herstellung den Vortheil, die optischen Erscheinungen an dünnen Schichten übersichtlich beisammen zu liefern. Freilich enthalten sie eine theoretische Ungenauigkeit, weil unsere Interferenzversuche Wellenzüge von gleicher Richtung, aber nicht solche zur Voraussetzung haben, deren Richtung einen Winkel bilden. Ich habe daher früher und jetzt die Beobachtungen an planparallelen Schichten controllirt.

rscheinung ist vieldeutig; wir müssen also neue ır Erklärung zu Rathe ziehen.

### ıänderung an der Grenze einer Flüssigkeit und Silber.

lhäsion des Silbers am Glase oder eines anderen en Substanz hängt, abgesehen von dem Versilberungs- von der Reinheit der Oberfläche ab, welche aber er chemischen Zusammensetzung der Substanz be- rd. Ich habe die Glaslamellen daher durch eine lasplatten[1]) befindliche Flüssigkeitslamelle ersetzt. dass nicht jede Flüssigkeit brauchbar ist. Der dex muss hinreichend von dem des Glases ver- in, der Siedepunkt möglichst hoch, damit keine während des Versuchs eintritt, und dann darf von chemischer Einwirkung weder auf Silber noch attfinden. Es wurden 9 verschiedene Flüssigkeiten esetzte Zimmtsäureäther, die ich Hrn. Georg W. A. verdanke) zu den Versuchen verwandt; die im beschriebenen mit einer Lösung von Styracin in aethyläther, vom mittleren Brechungsexponenten lt.

Wasser abgewaschen. Nach dem Trockenen setzte ich sofort mittelst der Styracinlösung ein gleiches stumpfwinkliges Glasprisma auf und stellte die so hergestellte Flüssigkeitsschicht, welche auf der Rückfläche in der Mitte mit Glas, oben und unten mit den Silberkeilen in Berührung war, normal vor den Spalt des Spectrometers, die *eine* Grenzlinie Silber-Glas horizontal in der Mitte des Gesichtsfeldes.

Die Silberstreifen hingen sowohl nach Roth als nach Violet mit den Glasstreifen zusammen, analog dem Bilde der Fig. 3. Für manche Stelle war der nach dem Roth zu gehende Verbindungsbogen kräftiger, für andere Stellen der Grenzlinie der nach dem Violet gehende. Die gegenseitigen Verschiebungen der Streifensysteme entsprechen scheinbar mehr der Phasenänderung von $^1/_2$ als $^1/_4$ Wellenlänge, weil die Styracinschicht über dem Silber um die Dicke desselben dünner ist als über dem Glase.

2. Für einen zweiten Versuch wurde — nach Entfernung der Silberreste und Reinigung des Glases — dieselbe Prismenfläche mit einer Silberschicht belegt, das Silber in der Mitte vollständig, an den Grenzlinien des Mittelstreifens theilweise, wie oben, in Jodsilber verwandelt.

Die Schicht war nicht überall gleich dick; die Phasenänderungen untersuchte ich an drei Stellen, deren Dicke — wie die späteren Bestimmungen ergaben — 5, 8, 13 Mill. Millimeter betrugen. Wir haben also hier drei Silberkeile, welche von Null bis zu den angegebenen Dicken allmählich zunehmen.

Nachdem alles Jodsilber mit Schwefelcyankalium fortgenommen und mittelst eines Tropfens Styracinflüssigkeit das zweite Glasprisma aufgesetzt war, zeigte das reflectirte Licht im Spectralapparat folgende Erscheinung. An der dünnsten Stelle des Silbers hingen die Flüssigkeit-Silberstreifen mit den Flüssigkeit-Glasstreifen nach dem Roth (Fig. 2), an der dicksten nach dem Violet (Fig. 1) zusammen; für die mittlere Silberdicke waren zwei Verbindungsbogen (Fig. 3) vorhanden, von denen bald der eine, bald der andere stärker war, so dass bald die normale, bald die anomale Phase vorzuwalten schien.

Nach der Messung wurde das Styracin mit Alkohol abgewaschen und das dünne Silber in Jodsilber verwandelt; die drei gemessenen Stellen zeigten Lavendelgrau, Graublau,

eiss erster Ordnung, entsprechend den oben an- Dicken.

ie folgenden Versuche sind mit einem sehr voll- Präparate angestellt: die Styracinschicht war so ss im Spectrum des reflectirten Lichtes zwischen nur 6 dunkle Streifen, alle den Fraunhofer'schen rallel, erschienen. Die Resultate waren im wesent- gleichen wie die an den früheren Schichten beobach- e ursprüngliche Silberschicht war nur dünn: nach ng des Ag in AgJ zeigte sie Blaugrün II. Ordnung. die keilförmigen Silberschichten durch Jodiren und en des AgJ mittelst Schwefelcyankalium hergestellt gab die spectrale Zerlegung des reflectirten Lichtes eisten Stellen einen Zusammenhang der Silberstreifen Glasstreifen nach Roth und Violet; bald waren die bindungsbogen ausgeprägter, bald die anderen; an ein- llen aber zeigte sich allein die normale, an anderen anomale Phasenänderung.

**rkeile mit verticaler (dem Spalt paralleler) Schneide.**

ine ebene Glasfläche wurde mit einer Silberschicht

dem das meiste Jod vom Pinsel auf das Silber übergegangen (nach einigen Minuten), entnimmt man in der angegebenen Weise aus dem Gefäss einen neuen Antheil. Auf diese Weise lassen sich leicht beliebige Zeichnungen in prächtigen Farben auf der Silberfläche hervorbringen, oder nach Auflösen des Jodsilbers ein Silberrelief erhalten, dessen Erhabenheiten nach dem zehnten Theile eines Milliontel Millimeters rechnen.

Nachdem der Silberkeil hergestellt, wird die Hälfte längs einer Geraden, senkrecht zur Keilschneide, entfernt, ein stumpfwinkliges Glasprisma mit der einen Kathetenfläche mittelst eines Tropfens Styracinlösung aufgesetzt und das Ganze — das Prisma vorn — so vor den Spalt des Spectrometers gebracht, dass die Keilscheide demselben parallel steht und die horizontale Grenzlinie von Glas und Silber die Mitte des Gesichtsfeldes schneidet. In diesem erscheinen dann die beiden Streifensysteme, das eine von der Reflexion an Styracin-Glas, das andere von der Reflexion an Styracin-Silber herrührend, durch eine haarscharfe Linie getrennt, über einander.

In der Nähe der Stelle, wo der Silberkeil die Dicke Null hatte, war keine Verschiebung vorhanden; kamen aber allmählich dicker werdende Stellen des Keils vor den Spalt, so verschoben sich die Silberstreifen allmählich nach dem Roth bis zu ungefähr $^2/_3$ Streifenabstand.

Die Adhäsion der Flüssigkeit am Silber war nicht stark; nach dem Abnehmen des Prismas zog sie sich stellenweise zusammen und bedeckte in flachen Kugelsegmenten das Silber. Wahrscheinlich enthielt die Oberfläche des Metalls Spuren von festen Partikeln, die, vom Abwaschen her, aus dem Wasser zurückgeblieben, entweder direct oder indirect durch Anziehung von Lufttheilchen das Festhaften verhinderten. — Der Versuch wurde mehrmals wiederholt und stets dasselbe Resultat, d. h. anomale Phasenänderung erhalten.

Andere Platten aus demselben Glase, welche auf dieselbe Weise gereinigt und gleichzeitig mit der vorigen in derselben Lösung versilbert und dann genau in gleicher Weise behandelt waren, zeigten auf's Unzweideutigste die normale Phasenänderung: die Silberstreifen rückten mit zunehmender Dicke des Silbers allmählich nach dem Violet. Bei diesen Platten

dem Abnehmen des vorderen Glasprisma's die
esser am Silber.
r den Silberschichten, welche die anomale Phasen-
ben, zeigten einige, am folgenden Tage von neuem
e eigenthümliche Aenderung ihres Verhaltens.
r Bewegung der Silberschicht vor dem Collimator-
anden nämlich die sehr deutlichen dunklen Streifen
ke des Ueberganges von der Styracin-Glas- in die
er-Reflexion, an der dünnsten Stelle des Silberkeils
nd traten kurz darauf, um etwa $^1/_4$ Streifenbreite
verschoben, wieder deutlich und scharf an den
erer Silberdicke auf. Hier liess sich nicht mehr
ob die Verschiebung der Streifen nach Roth oder
stattgefunden hatte. Dieser Fall stellt den Grenz-
Zustände der Silberschicht dar. — Vier Stunden
te deutlich die regelmässige Verschiebung der
nach dem Violet wahrgenommen werden. An
Stellen waren sie anfangs schwach, wurden aber
schärfer. Einen Tag darauf zeigte der Silberkeil
normale Phasenänderung.
Versuchsanordnung habe ich in der mannigfaltigsten
lert, ohne dass dieselbe irgend einen merkbaren

Spalt des Collimators breit, so dass ein grösserer Theil der Silberfläche das Licht reflectirte, so konnte man auch den mittleren Zustand erkennen, welcher bei verticaler Stellung der Schneide die durch die Fig. 3 dargestellte Erscheinung liefert. Er entspricht keiner besonderen Art der Phasenänderung, sondern rührt einfach daher, dass einzelne Flächenstückchen normal, die danebenliegenden anomal reflectiren.

4. Fassen wir die Ergebnisse aller Versuche zusammen, so erkennen wir, dass der merkwürdige Gegensatz in der Phasenänderung nicht seine Ursache in einer molecularen Aenderung des Silbers haben kann, dass vielmehr das Vorhandensein eines fremden Körpers an der Grenzfläche des Metalls allein den Gegensatz bewirkt. Auch der Uebergang von der anomalen in die normale Phasenänderung erklärt sich hierdurch. Die Silberschichten haben anfangs wenig Neigung, von Flüssigkeiten benetzt zu werden. Wasser wird abgestossen und bildet auf der Oberfläche Tropfen wie Quecksilber auf Glas; die Zimmtsäureäther haften zwar besser, doch beobachtet man häufig kurze Zeit nach der Benetzung ein stellenweises Zurückweichen der Flüssigkeit von der Silberfläche; erst wenn sie längere Zeit mit dem Metall in Berührung ist, schliesst sie an; wahrscheinlich werden geringe, dem Metall anhaftende Spuren von Luft und Wasser allmählich durch die Flüssigkeit, deren Masse im Vergleich zur Masse der fremden Substanz sehr gross ist, gelöst oder verdrängt.

Auch der mittlere, beide Phasenänderungen enthaltende Zustand der Silberschicht erklärt sich leicht dadurch, dass an einzelnen Theilen der reflectirenden Fläche das Silber ohne Zwischenschicht an der durchsichtigen Lamelle haftet, an anderen nicht. Ueberwiegen die ersteren, so ist die Erscheinung der normalen Phasenänderung ausgesprochener (in Fig. 3 sind die nach Violett gehenden Verbindungsbögen die stärkeren); überwiegen die letzteren, so tritt die anomale Reflexion deutlicher hervor (die nach Roth gehenden Verbindungsbögen sind schärfer).

Wenn die im Vorigen dargelegte Vorstellung von der Ursache der Erscheinungen die richtige ist, so muss die anomale Phasenänderung unmöglich sein an einer Silberschicht, welche *unmittelbar* an der durchsichtigen Interferenzlamelle fest haftet.

Folgenden zeigen werde, kann man leicht und
Silberschicht auf einer durchsichtigen Interferenz-
lten, sodass an der Grenzfläche zwischen beiden
ır. auch nicht ein einziges Molecül, eines fremden
ıanden ist.

**nderung an der Grenze von Jodsilber und Silber.**

ıe ebene Fläche einer dicken Glasplatte oder
s schlage ich zunächst eine starke — im Sonnen-
der beinahe undurchsichtige — Silberschicht von
er Dicke nieder, verwandele durch Jod einen Theil
ollständig, das übrige theilweise in Jodsilber und
ie keilförmigen Ränder der zwischen Jodsilber und
ichen Silberschicht. — Der Versuch wird zweck-
lgender Weise ausgeführt: Zwei Jodblättchen mit
Kanten werden so auf die Silberschicht gelegt,
nden Begrenzungslinien in etwa 1 mm Entfernung
rallel sind, wie Fig. 4 zeigt; *aa* sind die beiden
, *bb* der Zwischenraum. Ist das Silber an den
ollständig in AgJ übergeführt, was bei gewöhn-
ratur kaum 1 Minute dauert und leicht im durch-
cht erkennbar ist, so nimmt man die Blättchen

unten den Fraunhofer'schen Linien parallel sind, in der Mitte aber eine Ausbuchtung *nach dem Violett* haben. Fig. 5 zeigt das Bild der Erscheinung für einen Silberdoppelkeil von je 0 bis 4 Milliontel Millimeter Dicke.

Bei grösserer Dicke erstrecken sich die Ausbuchtungen etwas weiter nach Violett, aber nicht viel, auch wenn das Silber bis zur Undurchsichtigkeit wächst; bei geringerer Dicke sind sie kleiner. Verwandelt man schliesslich den letzten Rest der dünnen Silberschicht durch eine geringe Menge Joddampf in AgJ, so verschwinden die Ausbuchtungen ganz und die Interferenzstreifen sind den Fraunhofer'schen Linien parallel.

Auch in folgender Form sind diese Versuche zweckmässig anzustellen: Eine im hellen Licht beinahe undurchsichtige Silberschicht wurde theilweise so in AgJ übergeführt, dass auf jeder Seite eines millimeterbreiten Streifens von AgJ eine von Null an langsam wachsende keilförmige Silberschicht zwischen Glas und Jodsilber stehen blieb. Das von AgJ senkrecht reflectirte Licht gab nach der spectralen Zerlegung 3 dunkle Streifen, entsprechend den Wellenlängen 632 (III), 496 (IV), 441 (V). An den Grenzen der Streifen oben und unten, wo das von den Silberstreifen reflectirte Licht begann, gingen die Streifen regelmässig *nach dem Violetten* zu in die Silberstreifen über, ohne irgend wo eine Spur einer Ausbuchtung nach dem Roth zu zeigen. Fig. 6 gibt ein Bild dieser Erscheinung.

Durch diese Versuche, welche ich in mannigfacher Variation wiederholt habe, und welche niemals eine Abweichung ergaben, ist bewiesen, dass die Aenderung der Phase, welche durch die Reflexion des Lichtes an der Grenze Jodsilber-Silber bewirkt wird, eine Beschleunigung gegen die Reflexion an Jodsilber-Glas ist.

Will man als drittes Mittel Luft statt Glas haben, so sprengt man die Jodsilberschicht mit Gelatine ab, wie ich dies früher gelehrt habe. Das Resultat bleibt dasselbe, immer ist die Phasenänderung die normale d. h. die dem Metall eigenthümliche Beschleunigung.

Dass nicht etwa das Jodsilber, sei es wegen seiner starken Lichtbrechung oder weil es eine andere Molecularattraktion zum Silber als Glas hat, in diesen Versuchen eine besondere Rolle spielt, sondern dass allein die zwischen Silber und durch-

sichtiger Substanz befindliche Zwischenschicht das Ausschlaggebende ist, lässt sich leicht noch dadurch beweisen, dass man eine Jodsilberschicht wie eine Glaslamelle versilbert. Eine so auf AgJ erzeugte dünne Silberschicht liefert in der Regel die anomale Phasenänderung.

Man hat vermuthet, dass die Silbertheilchen, welche durch Reduction einer Silberlösung zuerst auf Glas sich absetzen, ein anderes Verhalten darbieten als die zuletzt abgeschiedenen, welche die an Luft grenzende Oberfläche der dicken Silberschicht bilden. Um dies zu untersuchen habe ich den folgenden Versuch angestellt. Eine starke Silberschicht auf einer Glasplatte konnte dadurch vom Glase abgehoben werden, dass auf die horizontal gestellte Platte geschmolzenes (helles) Kolophon in etwa 3 mm dicker Schicht gegossen wurde. Nach längerer Zeit liessen sich von der Glasplatte Stücke der Harzschicht abheben, auf welchen quadratcentimetergrosse Flächen der Silberschicht fest hafteten. Von einem solchen Stücke wurde nun die eine Hälfte des Silbers vollständig, die andere grösstentheils so in AgJ übergeführt, dass ein von Null beginnender bis 12 Milliontel Millimeter an Dicke zunehmender Keil von Silber stehen blieb, welcher von der Jodsilberschicht durch eine zur Keilscheide senkrechte Gerade getrennt war. Die spectrale Zerlegung des reflectirten Lichtes gab deutlich von Null an regelmässig zunehmende Verschiebung der Silberstreifen gegen die Jodsilber-Kolophon-Streifen *nach Violet*, also normale Phasensänderung. — Hierdurch ist bewiesen, dass das in den ersten Momenten der Reduction aus der Lösung abgeschiedene Silber sich ebenso wie das zuletzt abgeschiedene verhält.

Stellen wir jetzt noch einige Hauptergebnisse der Untersuchung und ihre nächstliegenden Anwendungen und Folgerungen zusammen:

1. *Die durch Reflexion des Lichtes an einer Silberschicht zwischen zwei durchsichtigen Mitteln, von denen das vordere den grösseren Brechungsindex hat, bewirkte Phasenänderung ist eine Beschleunigung, welche von Null bis ungefähr* $^1/_4$ *bis* $^3/_8$ *Wellenlänge beständig zunimmt, wenn das Silber von der Dicke Null bis zur Undurchsichtigkeit wächst.*

2. *Ist die Metallschicht mit dem vorderen Mittel nicht fest*

*verbunden, so dass sich zwischen beiden Spuren einer anderen Substanz befinden, so ist die Phasenänderung eine Verzögerung von ungefähr* $^3/_4$ *bis* $^5/_8$ *Wellenlängen.*

Hiernach werden wir zutreffender die normale Phasenänderung die wirkliche, die anomale die scheinbare nennen müssen.

3. *Für die Messung der Phasenänderungen dünner Metallschichten hat man vor Beginn der Untersuchung zu prüfen, ob die zu verwendende Metallschicht die wirkliche oder die scheinbare Phasenänderung zeigt. Ist das letztere der Fall, so ist die Metallschicht für die Bestimmung der optischen Constanten unbrauchbar.*

4. Die Versuche an den Flüssigkeitslamellen, besonders der Uebergang der scheinbaren Phasenänderung in die wirkliche, liefert Anhaltspunkte zur Beurtheilung der Dicke der Zwischenschicht. Schon eine Schicht von dem Durchmesser eines oder weniger Molecüle einer fremden Substanz genügt, um die Erscheinung der anomalen Phasenänderung hervorzubringen.

---

*die Fortpflanzung von Verdichtungs-ı in einem Gase"; von C. E. Curry.*

---

lichtungsstösse [1]) in einem Gase auftreten können, wenn sie auftreten, ungestört fortschreiten können, ıehrmals Gegenstand eingehender Betrachtungen ıe dass es gelungen wäre, die Sache endgültig zu In seiner Arbeit „Ueber die Fortpflanzung ebener von endlicher Schwingungsweite" [2]) erkennt Rie-Iöglichkeit des Auftretens von Verdichtungsstössen ft dieselben einer eigenen Behandlungsweise; — denn tellen eines Gases hören die Differentialgleichungen n, da dieselben unter der Voraussetzung abgeleitet ie Dichtigkeit und die Fortpflanzungsgeschwindig-ses stetige Functionen des Ortes sind. — Hier-ıt er die Bedingungen, unter welchen Verdichtungs-n Wellen und in einzelne Verdichtungsstösse auf-nd nebenbei die Unbekannten, wie z. B. die Fort-schwindigkeiten der auftretenden Verdichtungs-

ungültig macht; woraus er schliesst, dass an einer Unstetigkeitsstelle eine Aenderung, welche die Auflösung der betreffenden Unstetigkeitsstelle herbeigeführt, eintreten muss, die noch nicht berücksichtigt wurde. Erst in einer späteren Arbeit [1]) schreibt er diese Aenderung an der Unstetigkeitsstelle einer Reflectionswelle zu; führt aber den darin ausgesprochenen Gedankengang leider nicht durch.

Im Folgenden werden wir nun die Richtigkeit der Riemann'schen Untersuchungen, insbesondere im Betreff des Aufhörens der Gültigkeit der Differentialgleichungen an einer Unstetigkeitsstelle, nicht bezweifeln, sondern wollen sofort dazu übergehen den wichtigen Einwand [2]) an die Spitze zu stellen, den Lord Rayleigh gegen die für eine Unstetigkeitsstelle von Riemann aufgestellten Gleichungen wegen der Nichtaufrechterhaltung der Gleichung der lebendigen Kraft erhoben hat. Diesen Einwand hat Tumlirz in einer anderen aber nicht so deutlichen Form [3]) ausgesprochen. Wir wollen uns von der Richtigkeit dieses Einwands überzeugen, indem wir zu diesem Zwecke zuerst den möglichst einfach denkbaren Fall untersuchen. Von demselben ausgehend, werden wir dann, indem wir eine von der Riemann'schen Theorie für Verdichtungsstösse etwas abweichende Theorie an die Spitze stellen, um den Einwand von Lord Rayleigh zu beseitigen, die verschiedenen Fälle untersuchen, die alle als specielle Fälle eines allgemeinen Falles anzusehen sind. Letzteren formuliren wir wie folgt: „In einem durch eine Röhre von dem Querschnitt Eins strömenden Gase trete ein Verdichtungsstoss auf, der sich mit der Geschwindigkeit $d\xi/dt$ von links nach rechts fortpflanze; — man kann in der That einen Verdichtungsstoss als etwa durch den Zusamnenstoss zweier Gase hervorgerufen denken. — Werde nun allen Grössen, die sich auf der linken bezw. rechten Seite eines Verdichtungsstosses beziehen, der Index 1 bezw. 2 angehängt. Ferner sei zu Anfang des Auf-

1) „Ueber die Fortpflanzung ebener Luftwellen endlicher Schwingungsweite." Aus dem 95. Bande des Sitzungsber. der kaiserl. Akad. der Wissensch. II. Abth. Märzheft. Jahrgang 1887.

2) „The Theory of Sound" Macmillan & Co. London. Vol. II, §§ 253. p. 41.

3) Siehe Note 3 p. 460.

Verdichtungsstosses die Dichte in dem linken Gase,
$\varrho_1$ bezeichnen wollen, wie ebenso die Dichte in
Gase, $\varrho_2$, constant: die Geschwindigkeit $u_1$ bez. $u_2$,
positive Zeichen geben, wenn sie von links nach
ntet ist, — diese Richtung könnten wir etwa als
$x$ eines Coordinatensystems wählen — sei eben-
t." Der denkbar einfachste Fall, den wir hier in
hen wollen, um uns von der Richtigkeit des von
igh erhobenen Einwands zu überzeugen, soll sich
n betreffenden allgemeineren Fall blos dadurch
n, dass wir den letzteren folgender Beschränkung
„Es soll sich nämlich der beim Zusammenstoss
Gase entstandene Verdichtungsstoss nicht in zwei
sstösse auflösen, sondern als einziger auftreten";
sch ausgedrückt: „es soll nach dem Auftreten des
stosses kein anderer Druck als die zu Anfang
nenstosses herrschenden Drucke $p_1$ und $p_2$, die
tant [1]) sind, zum Vorschein kommen." Um un-
vickelungen zu vermeiden, wollen wir ferner diesen
all noch dadurch vereinfachen, dass wir blos die
vegung, etwa in Bezug auf den Verdichtungstoss
ich mit der Geschwindigkeit $d\xi/dt$ fortpflanzt, in

wenden wir jetzt das Princip der Bewegung des Schwerpunktes an. Es ist nun für das Zeitinterval $dt$:

$$(p_1 - p_2)\,dt = \varrho_1 v_1\, d\omega,$$

wo $d\omega$ der Zuwachs der Geschwindigkeit des Schwerpunktes der obigen Gasmasse während der Zeit $dt$ und $p_1 - p_2$ die daraufwirkende Kraft bezeichnen. Indem wir diese Gleichung rechts und links integriren, und zwar von $t = 0$ bis $t = 1$, erhalten wir:

$$\int_0^1 (p_1' - p_2)\,dt = \varrho_1 v_1 \int_0^1 d\omega\,.$$

Würde auch $d\omega$ für die verschiedenen Zeitintervalle $dt$ nach irgend einem beliebigen Gesetze verschiedene Werthe annehmen, so ist doch zur Zeit Null, der unteren Grenze des Integrals entsprechend, die in Betracht kommende Geschwindigkeit des Schwerpunktes die der ganzen Masse $\varrho_1 v_1$, nämlich, $v_1$, und ebenso für $t = 1$, der oberen Grenze entsprechend, $v_2$ Man erhält also anstatt der obigen Integralgleichung die folgende Relation:

$$(2) \qquad p_1 - p_2 = \varrho_1 v_1 (v_2 - v_1)\,.$$

Diese Gleichung gilt ganz unabhängig von jeder Hypothese über die Grösse des Drucks. Unter Riemann's Annahme, $p = \varphi(\varrho)$, verwandelt sie sich in:

$$(2a) \qquad \varphi(\varrho_1) - \varphi(\varrho_2) = \varrho_1 v_1 (v_2 - v_1)\,.$$

Aus (1) und (2a) lassen sich $v_1$ und $v_2$ folgendermassen bestimmen:

$$(3) \quad v_1 = \pm\sqrt{\frac{\varrho_2}{\varrho_1}\cdot\frac{\varphi(\varrho_1) - \varphi(\varrho_2)}{\varrho_1 - \varrho_2}}, \quad v_2 = \pm\sqrt{\frac{\varrho_1}{\varrho_2}\cdot\frac{\varphi(\varrho_1) - \varphi(\varrho_2)}{\varrho_1 - \varrho_2}}\,.$$

Nehmen wir für $\varphi(\varrho)$ etwa das Mariotte'sche Gesetz, $\varphi(\varrho) = a^2 \varrho$ an, so ist:

$$(3a) \qquad v_1 = \pm a\sqrt{\frac{\varrho_2}{\varrho_1}}, \quad v_2 = \pm a\sqrt{\frac{\varrho_1}{\varrho_2}}\,.$$

Wenn wir nun hier wie auch bei unseren späteren Untersuchungen die Geschwindigkeiten als positiv bezeichnen, welche von links nach rechts gerichtet sind, so entspricht, wie wir sehen, einem Verdichtungsstoss die Bedingung: $u_1 - u_2$, oder, was dasselbe ist, $v_1 - v_2 > 0$. Hieraus sieht man: ist $\varrho_1 > \varrho_2$,

die negativen Quadratwurzeln in (3) gewählt wergen für $\varrho_1 < \varrho_2$, die positiven. Dass bei dieser der die beiden negativen oder die beiden positiven zeln zu wählen sind, und nicht etwa für $v_1$ die r $v_2$ die positive, geht aus (1) hervor.

hen jetzt dazu über, für dieses in Bewegung gedie Gleichung der lebendigen Kraft aufzustellen. en bestimmten Fall im Auge zu fassen, wollen wir es sei $\varrho_1 > \varrho_2$; hierfür hat man also die negativen zeln in (3) zu wählen. Das Verhalten der auftretenden Grössen in diesem Falle stelle etwa nebenstehende Fig. 1 graphisch dar. Wählen wir nun als Zeitinterval $dt$ die Einheit,

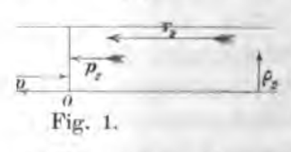


Fig. 1.

ie Masse $\varrho_1 v_1$, bevor sie durch die Unstetigkeitsrchströmt, die lebendige Kraft $\varrho_1 v_1 v_1^2/2$, nachher Für diese Masse ist also der Zuwachs der lebendigen wir mit $\Delta L$ bezeichnen wollen:

$$\Delta L = \frac{\varrho_1 v_1}{2}(v_2^2 - v_1^2).$$

t ist diese Grösse negativ; sie entspricht anstatt

betrachten, bei welchem aufgenommene Wärme in Arbeit verwandelt wird. Gerade diese Annahme wird für uns später Gegenstand eingehenderer Betrachtungen werden. Jetzt wollen wir aber die Riemann'schen Untersuchungen verfolgen, und zunächst diese Arbeit, welche bei der Ausdehnung des Gases an der Unstetigkeitsstelle geleistet wird, etwa $A_2$, berechnen. Dehnt sich eine Gasmasse $\varrho_1 v_1$, die in einer Röhre von dem Querschnitt eins von zwei Stempeln mit dem Abstande $h$ unter einem Druck $p$ eingeschlossen ist, um $dh$ aus, so ist die geleistete Arbeit:

$$p\,dh = -p\,\varrho_1 v_1 \frac{d\varrho}{\varrho^2} = -\varrho_1 v_1 \frac{\varphi(\varrho)\,d\varrho}{\varrho^2}.$$

Es ist daher:

$$(6)\qquad A_2 = \int p\,dh = -\varrho_1 v_1 \int\limits_{\varrho_1}^{\varrho_2} \frac{\varphi(\varrho)}{\varrho^2}\,d\varrho.$$

Die Gleichung der lebendigen Kraft lautet mithin:

$$(7)\quad \varDelta L = \frac{\varrho_1 v_1}{2}(v_2^2 - v_1^2) = v_1\,\varphi(\varrho_1) - v_2\,\varphi(\varrho_2) - \varrho_1 v_1 \int\limits_{\varrho_1}^{\varrho_2} \frac{\varphi(\varrho)}{\varrho^2}\,d\varrho.$$

Trägt man die Werthe für $v_1$ und $v_2$ aus (3) hier ein, so erhält man die Gleichung der lebendigen Kraft in der Form:

$$(8)\qquad \int\limits_{\varrho_1}^{\varrho_2} \frac{\varphi(\varrho)\,d\varrho}{\varrho^2} = -\frac{1}{2}\,\frac{\varrho_1 - \varrho_2}{\varrho_1\,\varrho_2}\left(\varphi(\varrho_1) + \varphi(\varrho_2)\right).$$

Legen wir das Poisson'sche Gesetz zu Grunde: $\varphi(\varrho) = a^2 \varrho^k$, so nimmt dieselbe folgende Gestalt an:

$$(9)\qquad \frac{\varrho_2^{k-1} - \varrho_1^{k-1}}{k-1} = -\frac{1}{2}\,\frac{\varrho_1 - \varrho_2}{\varrho_1\,\varrho_2}\left(\varrho_1^k + \varrho_2^k\right) \quad [k \gtreqless 1].$$

Für $k = 1$, also $\varphi(\varrho) = a^2 \varrho$ (das Mariotte'sche Gesetz) ist:

$$(10)\qquad \log\left(\frac{\varrho_1}{\varrho_2}\right) = \frac{\varrho_1^2 - \varrho_2^2}{2\,\varrho_1\,\varrho_2}.$$

Führt man eine neue Variable $x = \varrho_2/\varrho_1$ in diese Gleichung (10) ein, so erhält man:

$$(11)\qquad 2\log\left(\frac{1}{x}\right) = \frac{1}{x} - x.$$

nun: wird das **Mariotte**'sche Gesetz angenommen, lamit für diesen einfachen Fall die Gleichung der Kraft aufrecht erhalten bleibt, für jedes beliebige $x$ n (11) bestehen, was selbstverständlich unmöglich ist. n Worten, es sind die **Riemann**'schen Gleichungen undelegung des **Mariotte**'schen Gesetzes nicht in mmung mit dem Princip der Erhaltung der Energie. gilt unter Annahme des **Poisson**'schen Gesetzes; 9) sieht man, dass $\varrho_1$ und $\varrho_2$ nicht beliebig sein ndern durch folgende Gleichung $(k+1)$ten Grades verknüpft sind:

$$(k-1)(x^{k+1}-1)-(k+1)(x^k-x)=0,$$

$\varrho_1$ gesetzt wird.

Gleichung drückt nun aus, dass blos unter dieser (12) der $\varrho$ die Gleichung der lebendigen Kraft halten bleiben kann. Die $\varrho$ darf man aber keiner unterwerfen; sie sind gänzlich voneinander unabnfolgedessen gelangt man zu dem Schlusse, dass undelegung des Gesetzes $p=a^2\varrho^k$ die **Riemann**'hungen nicht in Uebereinstimmung mit dem Princip ung der Energie bleiben.

deren Integral lautet:

$$\log \varphi - \log\left(\frac{a-\varrho}{\varrho}\right) = \text{const.}$$

Oder:

(14) $$\varphi = C\left(\frac{a-\varrho}{\varrho}\right),$$

wo $C$ die Variationsconstante bezeichnet.

Setzt man nun diesen Werth für $\varphi$ in (13) ein, so ergiebt sich zur Bestimmung von $C$ als Function von $\varrho$ die Differentialgleichung:

$$\frac{dC}{d\varrho} - \frac{ab}{(a-\varrho)^2} = 0,$$

woraus folgt:

$$C = \frac{ab}{a-\varrho} + \text{const.}$$

Trägt man schliesslich diesen Werth für $C$ in (14) ein, so erhält man:

$$\varphi = \left(\frac{a-\varrho}{\varrho}\right)\left(\frac{ab}{a-\varrho} + \text{const.}\right)$$

Die hier auftretende willkürliche Constante lässt sich durch die Anfangsbedingung $\varphi(a) = b$ bestimmen. In der That hat sie den Werth Null, wie man sich leicht überzeugen kann. Infolgedessen nimmt $\varphi$ die ganz unzulässige Form $\varphi = ab/\varrho$ an. Es stehen somit die Riemann'schen Gleichungen für jede physikalisch mögliche Function $\varphi$ mit dem Princip der Erhaltung der lebendigen Kraft in Widerspruch.

Wir fragen nun zunächst, warum die Riemann'schen Gleichungen der Gleichung der lebendigen Kraft nicht genügen. Die Ursache liegt nicht, wie Lord Rayleigh[1]) meint, darin, dass die Grundgleichungen an sich unrichtig sind, — hieraus schliesst er, dass Verdichtungsstösse in einem Gase überhaupt nicht vorkommen können — sondern, wie wir schon angedeuet haben, in der Annahme, dass für eine Unstetigkeitsstelle das Gesetz $p = \varphi(\varrho)$ gilt. An einer solchen Stelle kann ein derartiges Gesetz, welches unter Annahme einer langsam vor sich gehenden Ausdehnung gefunden wurde, unmöglich gültig bleiben. Wir wollen also hier dieses Gesetz fallen lassen und an dessen Stelle zunächst keine bestimmte Relation zwischen $p$ und $\varrho$ annehmen, sondern blos die jedenfalls gültige Rela-

1) Vgl. Note 2 p. 461.

$\varrho T$ festhalten, wo $R$ eine Constante, $T$ die absolute ist. Die gesuchte Relation ist dann aus dem Erhaltung der Energie zu bestimmen, mit Hülfe me, dass Wärmeleitung und Strahlung aus- sind.

wir nun von der kinetischen Gastheorie aus und also eine Gasmasse $m$ oder vielmehr deren Atome, wisse kinetische Energie $\lambda$ besitzen, so gilt für $\lambda$ e Gesetz $\lambda = m C T$, wo $C$ die specifische Wärme tem Volumen ist. Da wir nun Wärmeleitung aus- haben, so wird diese Energie $\lambda$ vermindert, wenn, n betreffenden Falle, eine Arbeit $A$ gegen einen ruck $p$ geleistet wird. Ganz allgemein ist nun die asmasse $m$ aufgenommene Wärmemenge $dQ$ durch ck gegeben:

$$+ A . J = Cm(T_2 - T_1) + A . J = Cm\,dT + A . J,$$

echanische Wärmeäquivalent des betreffenden Gases Dehnt sich das Gas langsam aus, so gilt das $R \varrho T$. Aus demselben ergiebt sich alsdann durch on folgender Ausdruck für $dT$:

$dp \quad p\,d\varrho$

Dass unter Zugrundelegung des Poisson'schen Gesetzes für eine Unstetigkeitsstelle die Gleichung der lebendigen Kraft nicht aufrecht erhalten bleibt, haben wir schon auf p. 466 gesehen. Es gilt aber obige Ableitung des Poisson'schen Gesetzes für eine solche Stelle nicht mehr, weil bei Verdichtungsstössen erstens die Ausdehnung in der That nicht langsam, sondern plötzlich erfolgt, und infolgedessen das Glied der sichtbaren Energie nicht vernachlässigt werden darf, und zweitens das Gesetz $p = R\varrho T$ nur gültig bleibt, wenn das Gas keine heftige sichtbare Bewegung hat, zwei Fehler, die wir bei der Aufstellung der obigen Gleichung offenbar begehen mussten. Wir wollen daher für die Verdichtungsstösse zunächst umgekehrt die Relation zwischen $p$ und $\varrho$ aus der Gleichung der Energie ableiten. Wir gehen zu diesem Zwecke auf die mechanische Wärmetheorie zurück, indem wir die an der Unstetigkeitsstelle geleistete Arbeit auf keinen gegen die Molecularkräfte wirkenden Druck zurückzuführen versuchen, sondern einer Abnahme der sogenannten inneren lebendigen Kraft $\lambda$ des betreffenden Gases zuschreiben. Hierdurch fallen die Schwierigkeiten, die bei der Aufstellung eines Ausdruckes für den Druck $p$ auftraten, fort. Die innere Energie des Gases unterwerfen wir wieder dem einfachen Gesetz $\lambda = m\,C\,T$.

Die Gleichung der lebendigen Kraft:

$$\varDelta L + \varDelta \lambda = A$$

lautet dann für den betreffenden Fall:

$$(15) \qquad \frac{\varrho_1 v_1}{2}(v_2^2 - v_1^2) + \varrho_1 v_1 C(T_2 - T_1) = p\,v_1 - p_2 v_2.$$

Aus dieser Gleichung (15) und den drei übrigen Bedingungsgleichungen (1) und (2):

$$(1) \quad \varrho_1 v_1 = \varrho_2 v_2\,, \qquad (2) \quad p_1 - p_2 = \varrho_1 v_1 (v_2 - v_1)$$

und:

$$(16) \qquad p = R\varrho T = R P$$

können wir alle auftretende Grössen als Functionen irgend welcher drei bestimmen. Sind nun diese drei beliebig gegebenen Grössen etwa $P_1$, $\varrho_2$ und $T_2$, so lassen sich aus den vier obigen Gleichungen alle andere Grössen als Functionen derselben bestimmen, und zwar auf folgende Weise:

lfe (16) lässt sich (15) in die Form bringen:

$$\frac{v_2^2 - v_1^2}{2} = (C + R)(T_1 - T_2).$$

in dieser Gleichung $v_2$ durch seinen Werth aus (1), ich:

$$v_1^2 \frac{\varrho_1^2 - \varrho_2^2}{2\,\varrho_2^2} = (C + R)(T_1 - T_2).$$

ält man mit Hülfe (1) und (16):

$$\frac{\varrho_1}{\varrho_2} v_1^2 (\varrho_1 - \varrho_2) = R(\varrho_1 T_1 - \varrho_2 T_2).$$

n zunächst (17) durch (18), so ergibt sich:

$$\frac{+\,\varrho_2}{\varrho_2} = K \frac{T_1 - T_2}{\varrho_1 T_1 - \varrho_2 T_2}, \quad \text{wo } K = \frac{C + R}{R} \text{ ist.}$$

t:

$$\varrho_1^2 T_1 - \mu\,\varrho_1 \varrho_2 T_1 = \varrho_2^2 T_2 - \mu\,\varrho_1 \varrho_2 T_2,$$

ichnungsweise gesesetzt wird: $\mu = 2K - 1$.

ch haben wir nun zwischen den vier Grössen id $T_2$ eine Relation (19) gewonnen, deren Bedeutuug t etwas genauer ins Auge fassen wollen. Sei zu- egativ, und mögen zu Anfang des Verdichtungs- in dem linken Gase herrschenden Dichte und Tem- $\varrho_1'$ und $T_1'$ resp. bezeichnet werden (vgl. Figur 2):

Wir sehen hieraus: wenn nur das Product $\varrho_1' T_1'$ denselben Werth $P_1$ hat, so wird der weitere Verlauf der Erscheinung der gleiche sein, was auch für Werthe $\varrho_1'$ und $T_1'$ haben mögen. Eine Dichten- resp. Temperaturunstetigkeit kann wohl an der linken Begrenzung der Störung, bei $A$ Figur 3, auftreten; dies wird in der That der Fall sein, wenn $\varrho_1'$ und $T_1$ die Werthe (20) nicht haben.

Aus (18) erhält man nach einigen Umformungen die folgenden Werthe für $v_1$ und $v_2$:

$$(21) \quad v_1 = -\sqrt{\frac{R(\mu \varrho_2 T_2 + P_1)^2}{(\mu - 1)(\mu \varrho_2 P_1 + \varrho_2^2 T_2)}}, \quad v_2 = -\sqrt{\frac{R(\mu P_1 + \varrho_2 T_2)}{(\mu - 1)\varrho_2}}.$$

Aus Gleichung (1) folgt, dass beide Wurzeln mit gleichem Zeichen genommen werden müssen. Es muss also hier auch $v_2$ negativ sein. Für einem Verdichtungsstoss muss nun $v_1 - v_2$ positiv sein; daher muss für den betreffenden Fall, wie man aus dem Ausdruck für $v_1 - v_2$ sieht:

$$(22) \qquad v_1 - v_2 = -\sqrt{\frac{(\mu - 1)R}{\varrho_2}} \frac{\varrho_2 T_2 - P_1}{\sqrt{\mu P_1 + \varrho_2 T_2}},$$

$P_1 > \varrho_2 T_2$ sein. Falls $v_1$ und daher auch $v_2$ positiv sind, müssen $\varrho_1$, $T_1$ und das Product $\varrho_2' \times T_2' = P_2$ als die gegebenen Grössen betrachtet werden. Dieser Fall kann durch Vertauschung von links mit rechts auf den betreffenden zurückgeführt werden (vgl. Schema (27)).

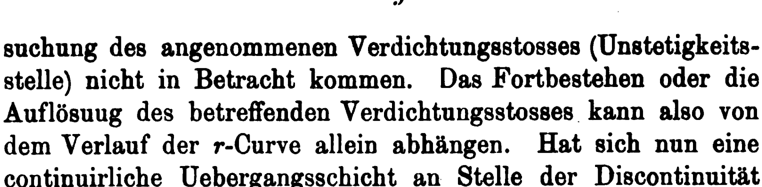
Wir sehen nun: „Sind allein $\varrho_2$, $T_2$ und $\varrho_1' T_1' = P_1$ beliebig gegeben, so müssen sich die übrigen Grössen $\varrho_1$, $T_1$, $v_1$ und $v_2$ durch die obigen Functionen von $\varrho_2$, $T_2$ und $P_1$ (20) und (21) bestimmen lassen, wobei sich nur für $P_1 > \varrho_2 T_2$ ein Verdichtungsstoss bilden kann.“ Wären dagegen noch andere als die drei Grössen $\varrho_2$, $T_2$ und $\varrho' T' = P_1$ beliebig gegeben, so könnte ein einziger Verdichtungsstoss nicht mehr auftreten; in der That treten dann andere Zustände ein, die wir später zu untersuchen haben werden.

Den ersten Theil unserer Untersuchungen, in dem wir gesehen haben, wie der Gleichung der lebendigen Kraft in einem einfachen vorgelegten Fall zu genügen war, könnten wir jetzt abschliessen, wir wollen dieselben aber weiter verfolgen, indem wir die aus der Anschauung gewonnene Bedingung $P_1 > \varrho_2 T_2$ für das Zustandekommen des

hteten Verdichtungsstosses nach Riemann's Me-
en Gleichungen verificiren, wobei zugleich die Auf-
zugehörigen Discontinuität, welche für $P_1 < \varrho_2 T_2$
er berechnet werden kann. Zu diesem Zwecke hat
er Linie festzustellen, wie in der That die Auf-
Verdichtungsstosses geschieht. Wir betrachten
nden Verdichtungsstoss nach dem ersten Augen-
Hat sich dann eine continuirliche Uebergangschicht
eren oder hinteren Seite des Verdichtungsstosses
wird derselbe durch diese Uebergangsschicht sofort
Es handelt sich daher blos darum, nachzuweisen,
tinuirliche Uebergangsschicht hier auftritt.
ösung der eben aufgestellten Frage beachten
wie schon Riemann fand, die Werthe von
$+ u)$ mit der Geschwindigkeit $u + \sqrt{\varphi'(\varrho)}$, welche
n wollen, die Werthe von $s = \frac{1}{2}(f(\varrho) - u)$ mit der
keit $u - \sqrt{\varphi'(\varrho)}$, welche wir $\mathfrak{s}$ nennen wollen, fort-
Dabei ist:

$$f(\varrho) = \int \sqrt{\varphi'(\varrho)}\, d \log \varrho.$$

nstetigkeitsstelle muss daher, wie man aus diesen
rsieht, mindestens eine der beiden Grössen $r$ und $s$





suchung des angenommenen Verdichtungsstosses (Unstetigkeitsstelle) nicht in Betracht kommen. Das Fortbestehen oder die Auflösuug des betreffenden Verdichtungsstosses kann also von dem Verlauf der $r$-Curve allein abhängen. Hat sich nun eine continuirliche Uebergangsschicht an Stelle der Discontinuität gebildet, so wird die Geschwindigkeit $\mathfrak{r}$, mit welcher jeder Punkt der $r$-Curve fortschreitet; links davon:

$$(23)\quad \begin{cases} \mathfrak{r}_1 = v_1 + \sqrt{\varphi'(\varrho_1)} = v_1 + \sqrt{k R T_1} \\ \text{rechts davon} \\ \mathfrak{r}_2 = v_2 + \sqrt{\varphi'(\varrho_2)} = v_2 + \sqrt{k R T_2} \end{cases}$$

wobei im ersten Moment nach der Auflösung $v_1$, $v_2$, $T_1$, $T_2$ etc. noch gleich den Anfangswerthen sind.

Ist nun in (23) $\mathfrak{r}_1 > o > \mathfrak{r}_2$, wo Null die Geschwindigkeit des Verdichtungsstosses bezeichnet, so bedeutet dies: Eine continuirliche Uebergangsschicht kann sich weder an der einen noch der anderen Seite des Verdichtungsstosses bilden; d. h. der Verdichtungsstoss schreitet als solcher, ohne sich aufzulösen, fort. Dass dies der Fall ist, sieht man aus folgendem Grunde: versucht nämlich eine continuirliche Uebergangsschicht sich zu bilden, so wird jeder Punkt desselben sofort eine Geschwindigkeit $\mathfrak{r}_1$ resp. $\mathfrak{r}_2$ grösser resp. kleiner als Null erhalten; mit andern Worten es gelangt jeder Punkt der gedachten Uebergangsschicht, sobald er als solcher an der Grenze des Verdichtungsstosses aufzutreten versucht, da er vermöge der Zustandsbedingungen eine grössere resp. kleinere Geschwindigkeit als die des Verdichtungsstosses gewinnt, in den Verdichtungsstoss selber hinein; d. h. er verschwindet als solcher, vielmehr er kommt nie zum Vorschein. Ist nun dagegen $\mathfrak{r}_1 < o$ oder $\mathfrak{r}_2 > o$, so sieht man aus demselben Grunde, dass auf der einen Seite des Verdichtungsstosses eine solche continuirliche Uebergangsschicht erhalten bleibt, und sich alsdann als solche immer weiter ausbreitet, d. h. der Verdichtungsstoss löst sich sofort auf. Interressant wäre es zu untersuchen, mit welchen Geschwindigkeiten sich so eine continuirliche Uebergangsschicht ausbreitet; hierauf kommen wir bei einem später durchzuführenden Beispiel zurück.

Um nun zu entscheiden ob die betreffende Verdichtungs-

ntinuität[1]) als solche fortbesteht oder sich sofort
nur die Entwickelung sowie die wirkliche Aus-
r Ausdrücke für $\mathfrak{r}_1$ und $\mathfrak{r}_2$, die durch Formeln (23)
den, nöthig. Aus (20), (21) und (23) folgt nun:

$$- \sqrt{\frac{R(\mu \varrho_2 T_2 + P_1)^2}{(\mu - 1)(\mu \varrho_2 P_1 + \varrho_2^2 T_2)}} + \sqrt{\frac{k R P_1 (\mu \varrho_2 T_2 + P_1)}{\mu \varrho_2 P_1 + \varrho_2^2 T_2}}$$

$$- \sqrt{\frac{R(\mu P_1 + \varrho_2 T_2)}{(\mu - 1)\varrho_2}} + \sqrt{k R T}.$$

rücke lassen sich in die folgenden umformen:

$$\mathfrak{r}_1 = + \sqrt{\frac{k R P_1 (\mu \varrho_2 T_2 + P_1)}{\mu \varrho_2 P_1 + \varrho_2^2 T_2}} \left\{ 1 - \sqrt{\frac{1 + \mu \frac{\varrho_2 T_2}{P_1}}{1 + \mu}} \right\}$$

$$\mathfrak{r}_2 = + \sqrt{k R T_2} \left\{ 1 - \sqrt{\frac{1 + \mu \frac{P_1}{\varrho_2 T_2}}{1 + \mu}} \right\}$$

en wir:
$> \varrho_2 T_2$, so ist $\mathfrak{r}_1 > 0 > \mathfrak{r}_2$, d. h. der Verdichtungs-
als solcher bestehen, ist dagegen $P_1 < \varrho_2 T_2$, so
$< \mathfrak{r}_2$, d. h. der Verdichtungsstoss[1]) löst sich sofort
t dem früher gefundenen übereinstimmt.“

$v_1 - v_2$ (man vgl. Fig. 5) stösst gegen einen zweiten sich in Ruhe befindenden Luftstrom von der Dichte Eins, welcher sich unter einem Druck von einer Atmosphäre und einer Temperatur von 0° C befindet. Gesucht werden die Zustandsbedingungen, unter welchen beim Zusammenstosse der beiden Ströme ein einziger Verdichtungsstoss auftritt. Von besonderem Interesse wird jedoch für uns der Werth von $(-v_2)$ sein, mit welcher sich der Verdichtungsstoss in die in Ruhe gedachte Luft hineinpflanzt.

Gegeben sind:

$$\varrho_2 = 1, T_2 = \frac{273^0\,C}{273^0\,C} = 1\,,\; P_1 = m\,P_0$$

wo $P_0$ einem Druck von einer Atmosphäre entspricht, und $m$ eine beliebige Constante grösser als Eins ist. Unserer Bezeichnungsweise zufolge ist ferner:

$$\mu = 2K - 1 \quad K = \frac{C+R}{R}$$

wo $C$ die specifische Wärme bei constantem Volumen, $C+R$ bei constantem Druck bezeichnet. Den Ausdruck:

$$\frac{C+R}{C}$$

pflegt man ferner mit $k$ zu bezeichnen. Wenn wir nun als Werthe für diese Constanten die heutzutage wahrscheinlichsten zu Grunde legen, so ist für Luft $k = 1{,}4$; daher $\mu = 6$.

Aus den Formeln (20) und (21) ergeben sich dann für $\varrho_1$, $T_1$, $v_1 - v_2$, und $-v_2$ die gesuchten numerischen Werthe, sobald man dem Druck $p_1$ oder $P_1$, einen bestimmten Werth ertheilt. Wir wollen hier diese numerische Rechnung für einen bestimmten Werth von $P_1$ durchführen und zwar für $P_1 = 2\,P_0$. Hierfür erhält man ohne Weiteres aus Formel (20) für $\varrho_1$ und $T_1$ die Werthe:

$$\varrho_1 = 1{,}63 \quad T_1 = \frac{273^0 + 63^0}{273^0}\,,$$

einer Temperatur von 63° C entsprechend. Um numerische Werthe für $v_1$ und $v_2$ zu gewinnen, hat man zuerst ein Geschwindigkeitsmass einzuführen; als Einheit für dieselben möge nun die Schallgeschwindigkeit $u_0$, einer Temperatur von 0° C entsprechend, gewählt werden. Nehmen wir mit Riemann

$$u_0 = \sqrt{\varphi(\varrho)} = \sqrt{k\,a^2\,\varrho_0^{\,k-1}} = \sqrt{k\,a^2\,\frac{\varrho_0^{\,k}}{\varrho_0}} = \sqrt{k\,\frac{p_0}{\varrho_0}} = \sqrt{k\,R\,T_0}$$

ı sich $v_1$ und $v_2$ aus Formel (21) folgendermassen

$$\ldots\frac{(6\,P_0 + 2\,P_0)^2}{(12\,P_0 + P_0)} = -\sqrt{\frac{k R T_0 8^2}{5.13.k}} = -\frac{8\,u_0}{\sqrt{7.13}} = -0{,}84\,u_0$$

$$\ldots\frac{(12\,P_0 + P_0)}{5} = -\sqrt{\frac{k R T_0 .13}{5.1.4}} = -\sqrt{\frac{13}{7}}\,u_0 = -1{,}36\,u_0$$

:

$$v_1 - v_2 = 0{,}52\,u_0 \,.$$

einer sich auflösenden Discontinuität entsprechend, ebenfalls die eintretenden Zustände genauer unter- ir wollen, wie oben für $P_1 > P_0$, auch hier die Rechnung für einen bestimmten Werth von $P_1$, $P_0$, durchführen. Man erhält aus (20) für $\varrho_1$ und he:

$$\varrho_1 = 0{,}615 \qquad T_1 = \frac{273^0 - 51{,}20^0}{273^0},$$

atur von $-\,50{,}20^0$ C entsprechend. Aus (21) er- für $v_1$ und $v_2$ folgende Werthe:

$$\ldots\frac{P_0 + \frac{1}{2}P_0)^2}{\frac{1}{2}P_0 + P_0)} = -\sqrt{\frac{k R T_0 (6\frac{1}{2})^2}{5.4\,k}} = -\frac{13\,u_0}{2\sqrt{28}} = -1{,}228\,u_0$$

$$\mathfrak{r}_2 = \sqrt{kRT_2}\left\{1 - \sqrt{\frac{1 + \mu\,\dfrac{P_1}{\varrho_2 T_2}}{1+\mu}}\right\}$$

Indem wir $\mathfrak{r}_1$ und $\mathfrak{r}_2$ für $P_1 = \frac{1}{2} P_0$ auswerthen, erhalten wir:

$$\mathfrak{r}_1 = \sqrt{\frac{kR\frac{1}{2}P_0(6P_0 + \frac{1}{2}P_0)}{8P_0 + P_0}}\left\{1 - \sqrt{\frac{13}{7}}\right\} = \frac{\sqrt{13}}{4}u_0 - \frac{13}{4\sqrt{7}}u_0 = -0{,}327\,u_0$$

$$\mathfrak{r}_2 = \sqrt{kRT_0}\left\{1 - \sqrt{\frac{4}{7}}\right\} = 0{,}244\,u_0\,.$$

Oder wenn wir $\mathfrak{r}_1$ und $\mathfrak{r}_2$ auf die ruhende Luft (das rechte Gas) beziehen, und mit $\mathfrak{r}_1'$ und $\mathfrak{r}_2'$ resp. bezeichnen:

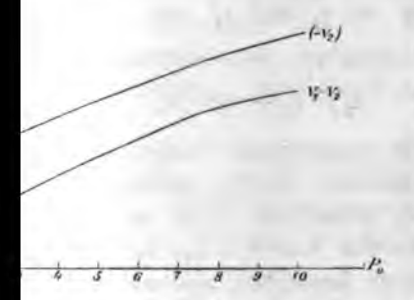
$$\mathfrak{r}_1' = \mathfrak{r}_1 - v_2 = 0{,}429\,u_0$$
$$\mathfrak{r}_2' = \mathfrak{r}_2 - v_2 = u_0\,.$$

Um eine Uebersicht zu gewinnen, wollen wir zunächst $P_1$ der Reihe nach verschiedene Werthe ertheilen und analog den obigen zwei Fällen, je nachdem $P_1 >$ oder $<$ als $P_0$ ist, die entsprechenden Werthe von $\varrho_1$, $T_1$, $v_1 - v_2$, $v_2$, $\mathfrak{r}_1$ und $\mathfrak{r}_2$ berechnen. Dieselben fassen wir alsdann in folgender Tabelle zusammen:

$\varrho_2 = 1$ $T = \frac{273^0 + 0^0}{273^0}$, einer Temperatur von $0^0$ C. entsprechend

| $P_1$ | $\varrho_1$ | Temperatur im linken Luftstrom °C. | $v_1 - v_2$ in $u_0$ | $\mathfrak{r}_1'$ in $u_0$ | $\mathfrak{r}_2'$ in $u_0$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 0,1 | 0,262 | − 168,9 | − 1,34 | − 0,728 | 1 | Die Discontinuität löst sich auf. |
| 0,21 | 0,362 | − 114,8 | − 1,00 | − 0,233 | 1 | |
| 0,3 | 0,445 | − 88,9 | − 0,79 | 0,032 | 1 | |
| 0,5 | 0,615 | − 52,2 | − 0,47 | 0,429 | 1 | |
| 0,7 | 0,776 | − 22,9 | − 0,25 | 0,701 | 1 | |
| 0,9 | 0,928 | − 8,1 | − 0,07 | 0,910 | 1 | |
| | | | | $(-v_2)$ in $u_0$ | | |
| 1,1 | 1,070 | 7,65 | 0,07 | 1,04 | | Der Verdichtungsstoss bleibt bestehen |
| 1,5 | 1,333 | 34,13 | 0,30 | 1,20 | | |
| 2,0 | 1,625 | 63,00 | 0,52 | 1,36 | | |
| 3,0 | 2,111 | 114,93 | 0,87 | 1,65 | | |
| 3,47 | 2,305 | 138,14 | 1,00 | 1,77 | | |
| 4,0 | 2,500 | 163,80 | 1,13 | 1,89 | | |
| 5,0 | 2,818 | 211,45 | 1,36 | 2,11 | | |
| 10,0 | 3,813 | 443,10 | 2,18 | 2,95 | | |

die in den zwei letzten Colonnen dieser Tabelle len Grössen sei noch folgendes bemerkt: Um eine ersicht derselben zu gewinnen, tragen wir ihre hier ten Werthe, nämlich, $v_1 - v_2$ $(-v_2)$, $\mathfrak{r}_1$ und $\mathfrak{r}_2$ ınkte einer Curve, deren Abscisse $P$ ist, auf; wir nn das in der nebenstehenden Zeichnung dar- rvensystem. Vor allen merkt man nun, dass e gleich $P_0$, was einer kleinen Geschwindigkeit enden Luftstromes relativ gegen die in Ruhe uft entspricht, $-v_2$ nahe gleich der Schall-geschwindigkeit wird, ein Resultat, welches vorauszusehen war. Ferner, mit ab- resp. zunehmendem $P_1$ wächst gleichzeitig




$$|v_1 - v_2|$$ [1]),

bis sie schliesslich die Schallge-

*Auftreten eines einzigen Verdichtungsstosses bei der absoluten Bewegung.* Dieser Fall unterscheidet sich von dem der relativen Bewegung bloss dadurch, dass die absolute Geschwindigkeit des Verdichtungsstosses selbst, sowie selbstverständlich die absoluten Geschwindigkeiten der beiden strömenden Gase, in unseren Bedingungsformeln auftreten; bis auf diesen Unterschied sind in Folge dessen die Betrachtungen zur Aufstellung der Formeln, wie ebenfalls die Bedingungsformeln selbst ganz dieselben wie dort. Um nun einen bestimmten Fall vor Auge zu haben, wollen wir hier wie vorher bei der relativen Bewegung uns zuerst auf den Fall beschränken, das $v_1$ und $v_2$ negativ sind, dass also der Verdichtungsstoss sich relativ gegen jedes der Gase nach rechts bewegt, was wir einen vorwärtslaufenden Verdichtungsstoss nennen wollen. Der andere Fall, wo $v_1$ und $v_2$ positiv sind, weshalb der Verdichtungsstoss sich relativ gegen beide Gase nach links bewegt, was wir als einen rückwärtslaufenden Verdichtungsstoss bezeichnen wollen, lässt sich durch Bedingungsformeln, die durch eine Substitution in den für den betreffenden Fall aufzustellenden Bedingungsformeln gewonnen werden, darstellen. Wie sich in der That derselbe auf den betreffenden Fall zurückführen lässt, werden wir später sehen (vgl. p. 481).

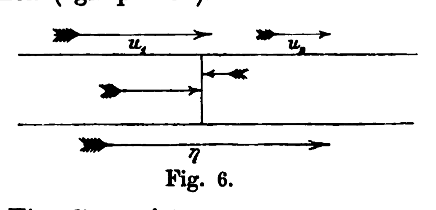


Fig. 6.

Bezeichnet nun $\eta$ die absolute Geschwindigkeit des vorwärtslaufenden Verdichtungsstosses, $u_1$ bezw. $u_2$ die absolute Geschwindigkeit des Gases links bezw. rechts von demselben (man vergl. Fig. 6), so ist:

$$(25) \qquad u_1 = \eta + v_1\,, \quad u_2 = \eta + v_2$$

wo $v_1$ und $v_2$, da sie sich auf die relative Bewegung des Gases in Bezug auf den Verdichtungsstoss beziehen, wie ebenso $\varrho_1$ und $T_1$, dieselben Werthe haben als vorher bei der relativen Bewegung (man vgl. Formeln (20) und (21)), wie man auch durch Aufstellung der vier Grundgleichungen für die betreffende Unstetigkeitsstelle nach einigen Umformungen derselben sich leicht überzeugen kann.[1]) Ersetzt man also $\varrho_1$ und $T_1$ und $v_1$

1) Für die betreffende Unstetigkeitsstelle lauten die vier Grundgleichungen folgendermassen:

h diese Werthe (20) und (21), so erhält man:

$$= \frac{\mu \varrho_2 P_1 + \varrho_2^2 T_2}{\mu \varrho_2 T_2 + P_1}, \qquad T_1 = \frac{P_1 (\mu \varrho_2 T_2 + P_1)}{\mu \varrho_2 P_1 + \varrho_2^2 T_2}.$$

$$+ \sqrt{\frac{R (\mu \varrho_2 T_2 + P_1)^2}{\mu - 1)(\mu \varrho_2 P_1 + \varrho_2^2 T_2)}} = u_2 + \sqrt{\frac{R (\mu P_1 + \varrho_2 T_2)}{(\mu - 1) \varrho_2}}.$$

e neue Grösse $\eta$ in unsere Formeln (26) eingetreten eine grössere Willkür möglich als in dem vorigen elativen Bewegung, wo blos drei Grössen beliebig . Hier dürfen jetzt je vier der auftretenden Grössen eben sein. Es werden jedenfalls als solche zu ben $\varrho_2$, $T_2$ und $u_2$, Grössen, die sich auf den Theil des hen, welcher zur Zeit noch nicht von der Störung wurde. In dem Theile, der theilweise von der non durchwandert ist, nämlich, dem mit dem Index 1 (vgl. Fig. 7), darf höchstens blos eine Grösse, $P_1$ = constant, dem Auftreten des einzigen vorwärtslaufenden Verdichtungsstosses entsprechend, als bekannt an-

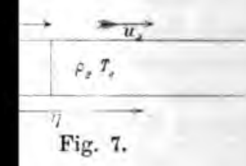


Fig. 7.

$(u_1^2 - u_2^2)$

genommen werden; dieselbe betrachten wir als unsere vierte beliebig gegebene Grösse. In dem Theile des Gases, der links von der Ausgangsstelle des Verdichtungsstosses liegt, und in welchem wir Dichte und Temperatur mit $\varrho_1'$ und $T_1'$ resp. bezeichnen wollen, sind $\varrho_1'$ und $T_1'$ ganz beliebige Functionen von $x$ und $t$ — mit der einzigen Beschränkung $\varrho_1' T_1' = P_1$ —; in der That gilt hier in Bezug auf $\varrho_1'$ und $T_1'$ ganz dasselbe, was früher bei der relativen Bewegung in Bezug auf diese Grössen gegolten hat (vgl. p. 471). Wir sind also hierdurch zu dem Resultate gelangt:

„Sind $\varrho_2$, $T_2$, $u_2$ und $\varrho_1' T_1' = P_1$ beliebig gegeben, so sind die übrigen Grössen $\varrho_1$, $T_1$, $u_1$ und $\eta$ durch die obigen Functionen (26) von $\varrho_2$, $T_2$, $u_2$ und $P_1$ bestimmt; hierdurch ist das Auftreten eines einzigen vorwärtslaufenden Verdichtungsstosses bedingt.“

Bevor wir nun zu dem Falle der Auflösung einer Discontinuität in zwei Verdichtungsstösse übergehen, wollen wir der Vollständigkeit halber die Bedingungsgleichungen für das Aufreten eines *rückwärtslaufenden Verdichtungsstosses*[1]) aufstellen. Die gesuchten Relationen kann man nun am leichsten aus den für einen vorwärtslaufenden Verdichtungsstoss aufgestellten Bestimmungsgleichungen gewinnen, indem man für den Augenblick den mit der Geschwindigkeit $\zeta$ rückwärtslaufenden Verdichtungsstoss (vgl. Figuren 8 und 9) durch eine Drehung der

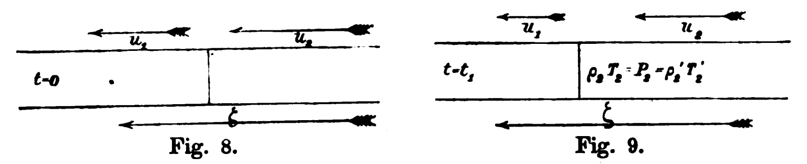



Fig. 8. Fig. 9.

Coordinatenbeziehungen um 180° in einen vorwärtslaufenden Verdichtungsstoss verwandelt, alsdann die in den Bedingungsformeln für einen vorwärtslaufenden Verdichtungsstoss auftretenden Grössen der dieser Drehung des Coordinatensystems entsprechenden Substitution:

$$(27) \qquad \begin{pmatrix} \eta & u_1 & u_2 & \varrho_1 & \varrho_2 & T_1 & T_2 & P_1 \\ -\zeta & -u_2 & -u_1 & \varrho_2 & \varrho_1 & T_2 & T_1 & P_2 \end{pmatrix}$$

unterwirft. Es lauten dann die gesuchten Relationen:

1) Vgl. die Definition desselben auf p. 479.

$$= \frac{\mu \varrho_1 P_2 + \varrho_1^2 T_1}{\mu \varrho_1 T_1 + P_2} \qquad T_2 = \frac{P_2(\mu \varrho_1 T_1 + P_2)}{\mu \varrho_1 P_2 + \varrho_1^2 T_1}$$

$$- u_2 + \sqrt{\frac{R(\mu \varrho_1 T_1 + P_2)^2}{(\mu - 1)(\mu \varrho_1 P_2 + \varrho_1^2 T_1)}} = - u_1 + \sqrt{\frac{R(\mu P_2 + \varrho_1 T_1)}{(\mu - 1)\varrho_1}}$$

$_2'$ und $T'_2$ als Functionen von $x$ und $t$ betrifft, so gerade das entsprechende was früher für $\varrho_1'$ und $T_1'$ rwärtslaufenden Verdichtungsstoss gegolten hat.[1]) en also hierdurch zu dem Resultate:

allein $\varrho_1$, $T_1$, $u_1$ und $\varrho_2' T_2' = P_2$ beliebig gegeben, so bei dem rückwärtslaufenden Verdichtungsstosse die össen $\varrho_2$, $T_2$, $u_2$ und $\zeta$ durch die Functionen (28) $u_1$ und $P_2$ bestimmen.“

*alle* $\varrho_1 T_1 = \varrho_2 T_2$ entspricht selbstverständlich keine tät im Gase. Man könnte also einen solchen Zu- renzfall eines vorwärts = resp. rückwätslaufenden gsstosses, d. h. als eine fortschreitende Schallwelle wenn man den zugehörigen $u_1$ und $u_2$ passende heilt. In dem einen sowol wie in dem anderen t sich dann aus dem Ausdrucke für $\varrho_1 / \varrho_2$ (vgl. 8)):

$$\varrho_1 = \varrho_2.$$

der jedenfalls eine Discontinuität im Gase darstellt, würde auch einen Verdichtungsstoss liefern, der sich nach den obigen Formeln, den Bedingungsformeln für einen einzigen Verdichtungsstoss, (vgl. (26) und (28)) untersuchen liesse. Dass indess dieser Fall nicht in Uebereinstimmung mit der oben aufgestellten Formel für $u_1 - u_2$ gebracht werden kann, sieht man aber sofort. Dies hat seinen Grund darin, dass die Kraftgleichung:

$$p_1 - p_2 = (u_2 - u_1)\,\varrho_1 v_1 = 0$$

nicht mehr gilt. Da nun diese eine Bedingung für das Auftreten eines einzigen Verdichtungsstosses nie erfüllt wird, so kann hier kein einziger fortschreitender Verdichtungsstoss auftreten. Dass in der That die betreffende Discontinuität sich nicht in zwei Verdichtungsstösse, sondern in eine continuirliche Bewegung auflöst, werden wir später (p. 34) sehen.

**Auflösung einer Discontinuität in zwei Verdichtungsstösse.**

Im allgemeinen wird beim Zusammenstoss zweier Gase sich nicht ein einziger Verdichtungsstoss bilden, sondern es werden zwei auseinanderlaufende auftreten. Der einzige fortschreitende Verdichtungsstoss, welcher offenbar als specieller Fall des allgemeinen betrachtet werden kann, wurde ja dadurch ausgezeichnet, dass nach dem Zusammenstoss der Gase ihm die Bedingung auferlegt wurde: der Druck soll an nur einer Stelle unstetig sein. Dementsprechend suchten wir dann die Relationen, welche unter den auftretenden Grössen bestehen mussten. Für den allgemeinen Fall haben wir aber diese Bedingung, eines nur an einer einzigen Stelle unstetigen Druckes fallen zu lassen, und denselben an zwei den zwei Verdichtungsstössen entsprechenden Stellen als unstetig anzunehmen. Hier treten $\varrho_1$, $T_1$, $u_1$, $\varrho_2$, $T_2$ und $u_2$, welche zu Anfang des Zusammenstosses im Gase herrschten (vgl. Fig. 10), selbstverständlich als ganz beliebig gegebene Grössen auf. Infolgedessen stellt sich hier die Frage, wie die verschiedenen

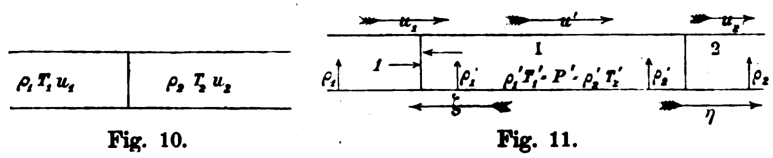


Fig. 10. Fig. 11.

te, Temperatur und Geschwindigkeit, in dem
zwei auseinander laufenden Verdichtungsstössen
t I (vgl. Fig. 11) sich verhalten. — Alle Grössen,
dieses Gebiet beziehen, mögen dadurch aus-
len, dass ihnen ein Accent hinzugefügt wird. —
ecke haben wir blos die für den einen mit der
t $\zeta$ rückwärtslaufenden Verdichtungsstoss uns
en Bedingungsgleichungen (vgl. (28)) zwischen
s Gebietes I und den des Gebietes 1, und sodann
anderen mit der Geschwindigkeit $\eta$ vorwärts-
lichtungsstoss geltenden Relationen (vgl. (26))
Grössen desselben Gebietes I und den des Ge-
stellen. Hierbei haben wir uns auf den Fall
ss die beiden Gase von links nach rechts sich
der Fall, dass die Gase von rechts nach links,
ler Fall, dass die Gase nach entgegengesetzten
h fortbewegen, lässt sich durch eine einfache
nsformation auf den betreffenden Fall zurück-
d für diesen Fall ist der $\eta$ Verdichtungsstoss
slaufender, der $\zeta$ als ein rückwärtslaufender Ver-
zu bezeichnen. Wir gehen zunächst zur Auf-
edingungsformeln für diesen betreffenden Fall

Dieselben lauten:

$$\varrho_1' = \frac{\mu\,\varrho_1 P' + \varrho_1^2 T_1}{\mu\,\varrho_1 T_1 + P_1'} \qquad T_1' = \frac{P'(\mu\,\varrho_1 T_1 + P')}{\mu\,\varrho_1 P' + \varrho_1^2 T_1}$$

$$-\zeta = -u' + \sqrt{\frac{R(\mu\,\varrho_1 T_1 + P')^2}{(\mu-1)(\mu\,\varrho_1 P' + \varrho_1^2 T_1)}} = -u_1 + \sqrt{\frac{R(\mu P' + \varrho_1 T_1)}{(\mu-1)\,\varrho_1}}$$

Bei der Auflösung der betreffenden Discontinuität in zwei Verdichtungsstösse gibt es also, wie wir sehen, acht Relationen unter den Grössen der Gebiete I und 1 und 2, die erfüllt werden müssen. Infolgedessen lassen sich je acht der 12 auftretenden Grössen als Functionen der übrigen sechs ganz beliebig zuwählenden Grössen bestimmen. Selbstverständlich sind $\varrho_1$, $\varrho_2$, $u_1$, $u_2$, $T_1$ und $T_2$ die beliebig gegebenen Grössen. Als Functionen derselben lassen sich die übrigen folgendermassen bestimmen:

$$\left\{\begin{aligned}
&\varrho_1' = \frac{\mu\,\varrho_1 P' + \varrho_1^2 T_1}{\mu\,\varrho_1 T_1 + P'} \qquad T_1' = \frac{P'(\mu\,\varrho_1 T_1 + P')}{\mu\,\varrho_1 P' + \varrho_1^2 T_1}\\
&\varrho_2' = \frac{\mu\,\varrho_2 P' + \varrho_2^2 T_2}{\mu\,\varrho_2 T_2 + P'} \qquad T_2' = \frac{P'(\mu\,\varrho_2 T_2 + P')}{\mu\,\varrho_2 P' + \varrho_2^2 T_2}\\
&u' = u_1 - \sqrt{\frac{R(\mu-1)}{\mu\,\varrho_1 P' + \varrho_1^2 T_1}}\cdot(P' - \varrho_1 T_1) = u_2 + \sqrt{\frac{R(\mu-1)}{\mu\,\varrho_2 P' + \varrho_2^2 T_2}}\,(P' - \varrho_2 T_2)\\
&\eta = u_2 + \sqrt{\frac{R(\mu P' + \varrho_2 T_2)}{(\mu-1)\,\varrho_2}} \qquad \zeta = u_1 - \sqrt{\frac{R(\mu P' + \varrho_1 T_1)}{(\mu-1)\,\varrho_1}}
\end{aligned}\right.$$

Hier ist jede Unbekannte als Function der sechs gegebenen Grössen und der zu bestimmenden Unbekannten $P'$ durch einen sehr einfachen Ausdruck gegeben. Zur Bestimmung von $P'$ selbst dient die zweifache Relation für $u'$, woraus die folgende Bestimmungsgleichung folgt:

$$(30)\qquad u_1 - u_2 = \sqrt{R(\mu-1)}\left\{\frac{P' - \varrho_2 T_2}{\sqrt{\mu\,\varrho_2 P' + \varrho_2^2 T_2}} + \frac{P' - \varrho_1 T_1}{\sqrt{\mu\,\varrho_1 P' + \varrho_1^2 T_1}}\right\}$$

Für den betreffenden Fall sind die hier vorkommenden Quadratwnrzelzeichen positiv zu nehmen. Demnach ist $u_1 - u_2 / \sqrt{R(u-1)}$ positiv. Mit diesen Festsetzungen ist es nun leicht, zu beweisen, dass diese Relation (30) blos eine einzige positive Wurzel fur $P'$ liefert; dieselbe ist selbstverständlich die gesuchte Lösung, und zwar ist letztere hierdurch als eine eindeutige Lösung zu bezeichnen. Zum Beweis hiervon führen wir zuerst folgende Bezeichnungen in (30) ein:

$\varrho_2 T_2 = a_2; \quad \frac{\varrho_2 T_2}{\mu} = b; \quad \varrho_1 T_1 = a_1; \quad \frac{\varrho_1 T_1}{\mu} = b_1,$

ese Relation sich folgendermassen schreiben lässt:

$$\frac{u_1 - u_2}{R(\mu - 1)} = \frac{x - a_2}{\sqrt{\mu\,\varrho_2}\sqrt{x + b_2}} + \frac{x - a_1}{\sqrt{\mu\,\varrho_1}\sqrt{x + b_1}}$$

cke rechter Hand $x - a_2/\sqrt{x + a_2}$ und $x - a_1\sqrt{x + b_1}$ unächst etwas genauer ins Auge. Zu diesem Zwecke i wir dieselben nach $x$ und erhalten:

$$\Big) = \frac{1}{\sqrt{x + b_i}} - \frac{x - a}{2\sqrt{(x + b_i)^3}} = \frac{x + a_i + 2b_i}{2\sqrt{(x + b_i)^3}} \; [i = 1, 2]$$

$b_i/2\sqrt{x + b_i)^3}$ ist nun eine positive Grösse für jedes Hieraus folgt, dass der Ausdruck $x - a_i/\sqrt{x + b_i}$ endem $x$ wächst. Für $P' = 0$ ist aber $x - a_i/\sqrt{x + b_i}$ $P' = \infty$ positiv; da nun zwischen diesen Werthen ck $x - a_i/\sqrt{x + a_i}$ fortwährend wächst, so liegt in ervall blos ein dieser Relation (30) genügender $P'$. Selbstverständlich bleibt dieser Beweis allein obigen Festsetzungen über die Wahl der in (30) uftretenden Quadratwurzelzeichen gültig.

lie wirkliche Auflösung der Relation (30) betrifft.

Zustände in dem nach dem ersten Augenblick zwischen den zwei auseinanderlaufenden Verdichtungsstössen liegenden Luftstrom." Die gesuchten Grössen werden ohne weiteres aus dem Formelsystem (29) zu erhalten sein, nachdem der Werth von $P'$ aus (30) gewonnen worden. Dazu gehen wir zunächst über.

Bevor wir aber die numerischen Werthe für $\varrho_1\ \varrho_2\ T_1\ T_2\ u_1\ u_2$ und $\mu$ in (30) einführen, wollen wir dieselbe folgendermaassen umformen:

$$\left[\frac{(u_1-u_2)^2}{R(\mu-1)}-\frac{(P'-\varrho_2 T_2)^2}{\mu\varrho P'+\varrho_2^2 T_2}-\frac{(P'-\varrho_1 T_1)^2}{\mu\varrho_1 P'+\varrho_1^2 T_1}\right]^2 = \frac{4(P'-\varrho_2 T_2)^2(P'-\varrho_1 T_1)^2}{(\mu\varrho_2 P'+\varrho_2^2 T_2)(\mu\varrho_1 P'+\varrho_1^2 T_1)}.$$

Oder:

$$(32)\left\{\begin{aligned}&\left[\frac{(u_1-u_2)^2}{R(\mu-1)}\varrho_1\varrho_2(\mu P'+P_2)(\mu P'+P_1)-\varrho_1(P'-P_2)^2(\mu P'+P_1)\right.\\&\qquad\left.-\varrho_2(P'-P_1)^2(\mu P'+P_2)\right]^2=4\varrho_1\varrho_2(P'-P_2)^2(P'\\&\qquad-P_1)^2(\mu P'+P_2)(\mu P'+P_1),\end{aligned}\right.$$

wobei für $\varrho_1 T_1$ und $\varrho_2 T_2$, $P_1$ und $P_2$ resp. gesetzt worden.

Indem wir zunächst die numerischen Werthe für $\varrho_1\ \varrho_2$ etc., nämlich

$$\varrho_1=\frac{13}{7},\qquad \varrho_2=1,\qquad T_1=\frac{273^\circ+21^\circ}{273^\circ},\qquad T_2=\frac{273_0+0^\circ}{273^\circ},$$

daher

$$P_1=2P_0,\qquad P_2=P_0,$$

wo $P_0$ einem Druck von einer Atmosphäre entspricht,

$$u_1=5u_0\sqrt{\frac{3}{2.7.13}},\quad u_2=0\quad \text{und}\quad \mu=6$$

jetzt in (32) einführen, und für $P'/P_0$ die neue Variable $x$ setzen, erhalten wir hieraus nach einigen Umformungen die folgende Gleichung:

$$[3(6x+1)(3x+1)-26(x-1)^2(3x+1)-7(x-2)^2(6x+1)]^2$$
$$=7.8.13(x-1)^2(x-2)^2(6x+1)(3x+1).$$

Diese Gleichung lässt sich auf folgende Gleichung sechsten Grades zurückführen:

$$(33)\quad\left\{\begin{aligned}&1296x^6-10728x^5+20617x^4-7250x^3+875x^2\\&\qquad-3294x-311=0.\end{aligned}\right.$$

Man sieht nun, dass $x=2$ annäherungsweise eine Wurzel

[redacted]



[redacted]hung (33), wie ebenfalls eine Wurzel der ur-
[redacted] Relation (30) ist (nachdem man die numerischen
[redacted] dieselbe eingetragen hat), und daher nach der
[redacted]inandersetzung, dass nämlich die Relation (30) blos
[redacted] positive Wurzel besitzt, die gesuchte Lösung des
[redacted]t. Demnach könnte man ohne Weiteres dazu über-
[redacted]n diese Wurzel ($x = 2$ annäherungsweise) aus der
[redacted]) resp. der Gleichung (33) zu berechnen, und zwar
[redacted]ler Newton'schen Näherungsmethode. Wir ziehen
[redacted]or, die Gleichung (33) ausführlich zu untersuchen,
[redacted] ihre Wurzeln aufzusuchen, alsdann dieselben einer
[redacted]Untersuchung zu unterwerfen, da wir hierdurch auf
[redacted]n anderer interessanter Probleme geführt werden.
[redacted]sonderung der Wurzeln der Gleichung (33) gehen
[redacted]ber. Zu diesem Zwecke wenden wir zuerst den
[redacted]ürm an. Dementsprechend haben wir die Stürm'-
[redacted]tionen $V, V_1, V_2, V_3, V_4, V_5$ und $V_6$ [1]) zu bilden.
[redacted]uten:

$$V = 1296\,x^6 - 10728\,x^5 + 20617\,x^4 - 7250\,x^3$$
$$+ 875\,x^2 - 3294\,x - 311$$

[redacted]

dem Ergebnisse, dass der Relation (30) blos eine einzige positive Wurzel genügt; in der That rühren die zwei in (33) neu auftretenden positiven Wurzeln davon her, dass die Eindeutigkeit der Quadratwurzelzeichen in (30) durch das Quadriren derselben verloren gegangen ist. Selbstverständlich können für das betreffende Problem allein die drei positiven Wurzeln eine Bedeutung haben. Durch Einsetzen verschiedener positiver Werthe für $x$ in diese Functionen (34) ersieht man ebenso, dass von diesen drei positiven Wurzeln eine zwischen 0 und 1, eine zwischen 2 und 3, und eine zwischen 5 und 6 liegt. Die Wurzel, die zwischen 0 und 1 liegt, kann der Natur der Sache nach für die betreffende sich auflösende Discontinuität nicht die gesuchte sein. In der That ist sie die gesuchte Wurzel für den Fall, wo die Geschwindigkeit $u_1$ anstatt in die betreffende Richtung in die entgegengesetzte fällt, einer Verdünnungswelle entsprechend; denn die Gleichung für die letztere lautet ganz wie die obige Gleichung (33), welche zur Lösung des betreffenden Falles dient. Dass die zwischen 5 und 6 liegende positive Wurzel ebenfalls nicht die gesuchte sei, versteht sich fast von selbst. Ein exacter Beweis dafür ist aber folgender. Man setze diese Wurzel, die genauer gerechnet, den Werth 5,63—5,64 aufweist, in die zwei Werthe für $u'$ ein; aus dem einen Werth:

$$u' = u_2 + \sqrt{\frac{R(\mu - 1)}{\mu \varrho_2 P' + \varrho_2^2 T_2}} (P' - \varrho_2 T_2)$$

folgt

$$u' = (0{,}642 + 0{,}843) u_0 = 1{,}485 \, u_0 .$$

Dieser Werth für $u'$ ist aber ein in sich widerspruchsvoller, da nach dem Zusammenstoss der Luftströme eine zwischen den beiden Geschwindigkeiten $u' = 0{,}642 \, u_0$ und $u_2 = 0$ liegende Geschwindigkeit für die zwischen den beiden auseinanderlaufenden Verdichtungsstössen befindliche strömende Luft sich ergeben muss. Aus dem anderen Werthe für $u'$:

$$u' = u_1 - \sqrt{\frac{R(\mu - 1)}{\mu \varrho_1 P' + \varrho_1^2 T_1}} (P' - \varrho_1 T_1)$$

erhält man:

$$u' = (0{,}642 - 0{,}843) u_0 = - 0{,}201 \, u_0 .$$

für $u'$, der nicht in Uebereinstimmung mit dem
ıe $u' = 1{,}485\, u_0$ steht. Wäre aber das Vorzeichen
twurzelausdrucks in dem zweiten Werth für $u'$
ıtt negativ, so stimmten die beiden Werthe von $u'$
ie Nichtübereinstimmung der abgeleiteten Glei-
mit der ursprünglichen Relation (30) liegt, wie
rkt. darin, dass in ersterer das Vorzeichen des
elausdrucks in der letzteren nicht mehr zur Geltung

sung unseres Problems bleibt blos die dritte posi-
n 2—3 liegende Wurzel übrig. Genauer aus-
rhält man für sie den Werth $x = 2{,}158$, d. h.
$_0$. Aus den beiden Werthen für $u'$ folgt hier
rth:

$$158 \sqrt{\frac{5\, k\, R\, P_0}{13{,}948\, k}} = 1{,}158\, u_0 \sqrt{\frac{5}{13{,}949 \cdot 1{,}4}} = 0{,}586\, u_0$$

$$642\, u_0 - 0{,}158 \sqrt{\frac{5\, k\, R\, P_0}{13/7 \cdot 14{,}948\, k}} = 0{,}642\, u_0$$

$$- 0{,}158\, u_0 \sqrt{\frac{5}{2{,}6 \cdot 149{,}48}} = 0{,}586\, u_0 .$$

wir schon auf p. 482 gesehen. Hier aber lässt sich derselbe ohne welche Schwierigkeit mit den Formeln für zwei auseinanderlaufende Verdichtungsstösse nicht nur in Einklang bringen, sondern sogar mittels derselben untersuchen. Es ergeben sich nämlich, aus analogen noch einfacheren Formeln[1]) als den allgemeineren (29) ohne weiteres die gesuchten Werthe für $\varrho_1'$ $T_1'$ etc., sobald man die zugehörige Bestimmungsgleichung für $P'$ gelöst hat und diesen Werth für $P'$ in die eben genannten einträgt. Die Bestimmungsgleichung selbst nimmt ebenfalls eine viel einfachere Gestalt an, als in dem allgemeineren Falle; für unseren speciellen Fall lautet dieselbe:

$$u_1 - u_2 = \sqrt{R(\mu - 1)} \left\{ \frac{P' - m P_0}{\sqrt{\mu \varrho_2 P' + \varrho_2 m P_0}} + \frac{P' - m P_0}{\sqrt{\mu \varrho_1 P' + \varrho_1 m P_0}} \right\}$$

wo $P_1 = P_2 = m P_0$ gesetzt worden. Diese Gleichung lässt sich nun durch mehrere Umformungen auf folgende Gleichung vierten Grades in $P'/P_0 = x$ reduciren:

$$(\varrho_1 + \varrho_2)^2 (x - m)^4 - \frac{2km}{\mu - 1} \sqrt{\varrho_1 \varrho_2} (\varrho_1 + \varrho_2 - 2\sqrt{\varrho_1 \varrho_2}) (\mu x + m)(x - m)^2 + \frac{k^2 m^2}{(\mu - 1)^2} \varrho_1 \varrho_2 (\varrho_1 + \varrho_2 - 2\sqrt{\varrho_1 \varrho_2})^2 (\mu x + m)^2 - 4 \varrho_1 \varrho_2 = 0.$$

Die weitere Verfolgung dieses Grenzfalls wird ohne die Einführung numerischer Werthe für die verschiedenen gegebenen Grössen mehrere Schwierigkeiten bieten. Mit einem numerischen Beispiel wollen wir uns aber hier nicht weiter aufhalten.

Auf p. 483 haben wir nun gesehen, dass die Discontinuität $P_1 \gtreqless P_2$, $u_1 = u_2 = u$ unmöglich einen einzigen fortschreitenden Verdichtungsstoss liefern konnte. Ebenso kann dieselbe zwei auseinanderlaufende Verdichtungsstösse nicht ergeben, und zwar aus dem Grunde, weil für dieselben $u = u_1 > u' > u_2 = u$ sein muss, was unmöglich ist.

Analoger Weise wie auf p. 473 könnten wir hier diese aus der Anschauung gewonnene Bedingung $u_1 > u' > u_2$ für das Zustandekommen einer in zwei auseinanderlaufende Verdichtungsstösse sich auflösenden Discontinuität nach Riemann's Methode aus den Gleichungen, durch welche die von Riemann

1) Indem man in (29) $P_1 = P_2 = m P_0$ setzt.

*r*- und *s*-Curven definirt werden, verificiren. Daraus
ber dasselbe Resultat, nämlich, dass die betreffende
it sich sofort in eine continuirliche Bewegung

mir noch eine angenehme Pflicht, Hrn. Geheim-
Dr. Boltzmann, in dessen mathematisch-physi-
berseminare ich die Anregung zu dieser Arbeit
nabe, hierfür sowie für das freundliche Interesse,
lem Fortgange derselben nahm, auch an dieser
n ehrerbietigsten Dank auszusprechen.

ach der Vollendung dieser Arbeit ist dem Verfasser eine
ir Hand gekommen, welche den Titel trägt: „On Plane
ound-Waves of Finite Amplitude" by Charles V. Burton D. Sc
der Octobernummer der Physical Society of London
ier sei blos bemerkt, dass nur der erste Theil dieser
ne Beziehung zur vorliegenden Arbeit hat.

## 5. *Ueber die Proportionalität zwischen Gefrierpunktserniedrigung und osmotischem Druck; von Svante Arrhenius.*

---

In einer Abhandlung über die Diffusion von gelösten Stoffen habe ich die Frage nach der Proportionalität zwischen Gefrierpunktserniedrigung und osmotischem Druck von wässerigen Lösungen untersucht. Ich bin dabei zu dem Schlusse gekommen, dass diese Proportionalität innerhalb sehr weiter Grenzen nahezu erfüllt ist. Die Abweichung von Proportionalität beträgt nämlich nach dieser Berechnung bei — 1° weniger als 0,1 Proc., bei — 3° etwa 0,2 Proc., bei — 7° 0,5 Proc. und bei — 15° 1 Proc. [1])

Zu einem ganz anderen Resultat ist jüngst Prof. Dieterici[2]) gekommen. Er hat aus den Beobachtungsdaten von W. Fischer[3]) über die Dampfspannung des Wasserdampfes über Eis und über Wasser, die genannte Abweichung berechnet. Er findet, dass dieselbe bei 0,05° schon 0,1 Proc., bei 0,4° 0,8 Proc., bei 1,7° 3,9 Proc. und bei 3,3° 7,8 Proc. beträgt. Die von Hrn. Dieterici berechneten Abweichungen sind etwa dreissigmal grösser als die von mir aus der Clapeyron'schen Formel abgeleiteten.

Den Grund von der grossen Verschiedenheit sucht Hr. Dieterici in der Ungenauigkeit der von mir benutzten empirischen Daten von Regnault, Dieterici und Pettersson. Wie weit diese Erklärungsweise zutreffend ist, werde ich unten erläutern. Es giebt aber auch eine andere Möglichkeit und dies ist die Ungenauigkeit der von W. Fischer bestimmten Ziffern. Wie gross diese ist, ersieht man aus folgender Zusammenstellung der Werthe für die Differenz in dem Dampfdruck über Eis und Wasser. In der ersten Columne stehen die Temperaturen, in der zweiten die von Fischer direct beobachteten Werthe

---

1) Bihang der Stockh. Ak. **18.** Afd. 1. Nr. 8. p. 50. 1892; Zeitschr. f. phys. Chem. **10.** p. 90—92. 1892.

2) Dieterici, Wied. Ann. **50.** p. 76. 1893.

3) W. Fischer, Wied. Ann. **28.** p. 417. 1886.

ruckdifferenz, in der dritten die nach Fischer's Formeln berechneten entsprechenden Werthe, in lie nach neueren Bestimmungen (vgl. weiter unten) chsten Werthe derselben Differenz (aus der Tab. in der fünften die Differenz in Procenten vom letzt- Verth zwischen den Daten in Columne zwei und der letzten die entsprechende Differenz zwischen in Colume zwei und vier.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 0,23 | 0,22 | 0,201 | + 5,0 | + 14,4 |
| 0,30 | 0,21 | 0,196 | + 45,6 | + 53,1 |
| 0,23 | 0,21 | 0,189 | + 10,6 | + 21,7 |
| 0,20 | 0,20 | 0,179 | + 0,0 | + 11,7 |
| 0,18 | 0,18 | 0,167 | + 0,0 | + 12,3 |
| 0,14 | 0,16 | 0,151 | − 13,3 | − 7,3 |
| 0,09 | 0,14 | 0,132 | − 37,8 | − 31,8 |
| 0,08 | 0,11 | 0,108 | − 27,8 | − 26,0 |
| 0,04 | 0,07 | 0,081 | − 37,0 | − 50,6 |
| 0,04 | 0,03 | 0,047 | + 21,3 | − 14,9 |
| 0,00 | 0,01 | 0,006 | + 166,7 | − 100,0 |
| | Mittel | 0,1325 | 18,5 | 23,5 |

tel beträgt also der Fehler der Fischer'schen en nicht weniger als 18,5 resp. 23,5. Proc. Dass hen Daten ausgeführten Berechnungen Fehler ent- che bis zu 8 Proc. erreichen dürfte nicht auf

$(P - p)$ für jede Gruppe genommen. Ich erhielt in dieser Weise:

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Temp. | − 12,438 | − 11,522 | − 10,557 | − 9,431 | − 8,473 | − 7,479 |
| $P-p$ | 0,2134 | 0,2084 | 0,2067 | 0,1939 | 0,1895 | 0,1785 |
| Zahl | 5 | 8 | 9 | 12 | 12 | 14 |

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Temp. | − 6,343 | − 5,323 | − 4,498 | − 3,466 | − 2,55 | − 1,964 |
| $P-p$ | 0,1694 | 0,1569 | 0,1417 | 0,1146 | 0,0905 | 0,0784 |
| Zahl | 14 | 11 | 9 | 10 | 4 | 5 |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Temp. | − 1,41 | − 0,742 | − 0,194 | Grad Celsius |
| $P-p$ | 0,0576 | 0,0369 | 0,0120 | mm Hg |
| Zahl | 7 | 8 | 12 | |

Neben „Zahl" steht die Anzahl der Beobachtungen, aus welchen das Mittel genommen ist. Mit Hülfe dieser Werthe habe ich durch einfache Interpolation folgende Tabelle für ganze (oder einfache Bruchtheile der) Grade aufgestellt. (Ueber die Bedeutung der anderen in der Tabelle vorkommenden Ziffern vergleiche weiter unten.)

| Temp. | Zahl | $P-p$ | $(P-p)_{\text{ber. 1}}$ | $(P-p)_{\text{ber. 2}}$ | $P$ |
|---|---|---|---|---|---|
| − 12 | 7 | 0,211 | 0,204 | 0,202 | 1,884 |
| 11 | 9 | 0,207 | 0,202 | 0,201 | 2,035 |
| 10 | 10 | 0,200 | 0,200 | 0,199 | 2,197 |
| 9 | 12 | 0,192 | 0,195 | 0,195 | 2,371 |
| 8 | 13 | 0,184 | 0,188 | 0,188 | 2,558 |
| 7 | 14 | 0,175 | 0,178 | 0,179 | 2,758 |
| 6 | 12 | 0,165 | 0,166 | 0,166 | 2,973 |
| 5 | 10 | 0,151 | 0,149 | 0,150 | 3,203 |
| 4 | 10 | 0,129 | 0,130 | 0,131 | 3,450 |
| 3 | 7 | 0,102 | 0,105 | 0,106 | 3,713 |
| 2,5 | 5 | 0,090 | 0,091 | 0,092 | 3,852 |
| 2 | 6 | 0,079 | 0,076 | 0,077 | 3,995 |
| 1,5 | 6 | 0,061 | 0,059 | 0,060 | 4,143 |
| 1 | 6 | 0,045 | 0,041 | 0,041 | 4,296 |
| 0,5 | 6 | 0,026 | 0,021 | 0,021 | 4,454 |
| 0,2 | 7 | 0,012 | 0,008 | 0,008 | 4,552 |

$P$ ist der aus Juhlin's Beobachtungen nach einer von ihm gegebenen Interpolationsformel berechnete Werth des Dampfdruckes über Wasser.[1]) Nach der von mir vertretenen Ansicht sollte

$$\log P - \log p = A t + B t^2$$

sein, worin $P$ und $p$ die Dampfdrucke über Wasser und Eis bei der Temperatur $-t^0$ darstellen. $A$ und $B$ sollen Coeffi-

---

1) Juhlin, l. c. p. 67.

cienten sein, wovon der letzte verschwindend klein ausfallen muss, denn sonst könnte keine Proportionalität zwischen $\log P/p$ oder dem damit proportionalen osmotischen Druck der bei $-t$ gefrierenden Lösung, und der Gefrierpunktserniedrigung ($t$) herrschen. Ich habe in Folge dessen mit Hülfe der Methode der kleinsten Quadrate aus den oben gegebenen Daten die Coefficienten $A$ und $B$ berechnet. Dabei habe ich den Beobachtungen ein Gewicht gegeben, welches der unter „Zahl“ stehenden Ziffer proportional ist. Ich habe in dieser Weise folgende Werthe gefunden:

$$A = 0{,}004232; \quad B = -0{,}000010.$$

Ich habe dabei mit gewöhnlichen Logarithmen gerechnet. Wie man leicht ersieht, ist $B$ so gering, dass er ganz als aus den Versuchsfehlern herrührend angesehen werden kann. Wenn man $B$ gleich Null setzt, so erhält man:

$$A = 0{,}004147; \quad B = 0.$$

Mit Hülfe der letzten Zahlenwerthe sind die unter $(P-p)_{\text{ber. 1}}$, mit Hülfe der zuerst gefundenen ($B = -0{,}00001$), die unter $(P-p)_{\text{ber. 2}}$ stehenden Ziffern berechnet. Wie man sich durch eine Vergleichung der beiden berechneten mit den direct beobachteten Daten überzeugt, stimmt die Formel mit $B = 0$ ebensogut mit den Beobachtungen wie diejenige, worin $B$ nicht gleich Null gesetzt ist. Die mittlere Abweichung zwischen Rechnung und Beobachtung beträgt nur 0,003 mm. Hg, die grösste nur 0,007 mm Hg, welcher Werth ohne Zweifel dem Beobachtungsfehler ungefähr gleich kommt. Dieser ist folglich bei Juhlin's Daten etwa zehnmal geringer als bei W. Fischer's Beobachtungen. Es dürfte also erlaubt sein, die letzten bei der Berechnung von dem wahren Werth von $(P-p)$ zu vernachlässigen, ohne dass das wahrscheinlich richtigste Resultat dadurch merklich verändert wird.[1])

Es ist damit bewiesen, dass die Beobachtungen über den Dampfdruck über Eis und Wasser zu der Folgerung führen, dass der osmotische Druck einer Lösung auf dem der Untersuchung zugänglichen Gebiete ihrer Gefriertemperatur pro-

1) Die Fischer'schen Zahlen sollten bei einer genauen Berechnung nur mit dem Gewicht 0,01 eingehen, wenn man den Juhlin'schen das Gewicht 1 ertheilt.

portional ist. Diesen Satz hatte übrigens R. v. Helmholtz schon in einer im Jahre 1887 erschienenen Abhandlung sehr deutlich hervorgehoben.[1]) Leider haben sowohl Juhlin wie Dieterici und ich diese Abhandlung übersehen. Wie nahe der oben berechnete Coefficient $A$ mit den Forderungen der mechanischen Wärmetheorie übereinstimmt, geht daraus hervor, dass dieselbe den Werth

$$A = 0{,}00418$$

verlangt, wenn man für den Wasserdampf das Avogadro'sche Gesetz annimmt ($H_2O = 17{,}9$) und für das mechanische Wärmeäquivalent 426 Kilogrammmeter = 1 Cal. setzt.

Obgleich nun das Juhlin'sche Beobachtungsmaterial etwa zehnmal genauer ist, als das Fischer'sche, welches Hr. Dieterici zur Controlle meiner Berechnungen verwenden wollte, so glaube ich doch, dass die von mir früher abgeleitete Formel grössere Genauigkeit beanspruchen darf, als die oben aus Juhlin's Ziffern berechnete. Es ist leicht, dies zu erweisen. Die ältere Formel lautete[2]):

$$(1)\quad \left\{\begin{array}{l} \dfrac{273}{273-t}\,.\,\Pi_0 = A\,.\,79{,}7\,\dfrac{t}{278}\,.\,17{,}9\Big(1 + 6{,}82\,.\,10^{-4}\,t \\ \quad - 1{,}14\,.\,10^{-6}\,t^2 - 1{,}08\,.\,10^{-8}\,t^3 - 5{,}44\,.\,10^{-11}\,t^4\,\ldots\Big). \end{array}\right.$$

Dieselbe war durch Reihenentwickelung abgeleitet aus:

$$(2)\quad \frac{273}{273-t}\,\Pi_0 = A\,.\,17{,}9\left\{50{,}0\left(1 - \frac{273}{273-t}\right) + 129{,}67\,\log_{\text{nat}}\frac{273}{273-t}\right\},$$

welche wiederum folgendermaassen umgeschrieben werden kann:

$$(3)\quad \left\{\begin{array}{l} \dfrac{273}{273-t}\,\Pi_0 = A\,.\,17{,}9\left\{(79{,}7 - 129{,}7)\left(\dfrac{t}{278-t}\right)\right. \\ \qquad\qquad \left. - 129{,}7\,\log_{\text{nat}}\left(1 - \dfrac{t}{273}\right)\right\}. \end{array}\right.$$

Innerhalb des Klammers in dieser Formel kommen keine anderen Grössen vor, als die latente Schmelzwärme des Eises 79,7, das Product aus der absoluten Temperatur, 273, des Schmelzpunktes des reinen Lösungsmittels und der Differenz (0,475) der specifischen Wärmen in flüssigem und festem Zustande,

---

1) R. v. Helmholtz, Wied. Ann. **30.** p. 417. 1887.

2) Durch Versehen ist in meiner vorigen Abhandlung das Moleculargewicht 17,9 des Wasserdampfes aus der Formel weggefallen.

(0,475 . 273 = 129,7). Es ist also, wenn man, wie Hr. Dieterici, die Richtigkeit dieser Formel anerkennt, der Ausdruck in dem Klammer absolut unabhängig davon, wie genau die aus Regnault's und anderer Beobachtungen berechnete Verdampfungswärme des Wassers und des Eises bestimmt ist. Die einzigen Grössen, ausser der Lage des absoluten Nullpunktes (273), durch deren ungenaue Kenntniss ein Fehler in dem Ausdrucke innerhalb des Klammers verursacht sein kann, sind, wie gesagt, die Grössen 79,7 (Schmelzwärme des Eises) und 0,475 (specifische Wärme des Wassers, vermindert um die specifische Wärme des Eises). Untersuchen wir jetzt etwas näher, wie gross die davon herrührende Unrichtigkeit höchstens sein mag.

Die Formel (3) kann leicht zu folgender Form umgestaltet werden:

$$\frac{273}{273-t} \cdot \Pi_0 = A \cdot \frac{79,7 \,.\, 17,9}{273} t$$

$$\{1 - 0,627(\vartheta + \vartheta^2 + \vartheta^3 \ldots) + 1,627(\tfrac{1}{2}\vartheta + \tfrac{1}{3}\vartheta^2 + \tfrac{1}{4}\vartheta^3 + \ldots)\},$$

worin der Kürze halber $\vartheta = t/273$ eingeführt ist. 1,627 ist gleich 0,475 . 273/79,7 und 0,627 dieselbe Grösse vermindert um 1. Durch Ausführung der Rechnungen erhalten wir für den Klammer:

$$\{\quad\} = 1 + a\,t - b\,t^2 - c\,t^3 - d\,t^4 - \ldots,$$

worin

$$a = +\,6,82 \,.\, 10^{-4}; \quad b = +\,1,14 \,.\, 10^{-6}; \quad c = +\,1,08 \,.\, 10^{-8};$$
$$d = +\,0,544 \,.\, 10^{-10}.$$

Der grösste mögliche Fehler im Werthe 79,7 für die Schmelzwärme dürfte 0,7 sein, da dieselbe nach älteren Bestimmungen 79,0 betrug. Führen wir diesen Werth anstatt 79,7 ein, so erhalten wir anstatt 1,627 den Werth 1,642 und folgende Werthe der Coefficienten:

$$a = +\,6,56 \,.\, 10^{-4}; \quad b = +\,1,27 \,.\, 10^{-6}; \quad c = +\,1,14 \,.\, 10^{-8};$$
$$d = +\,0,572 \,.\, 10^{-10}.$$

Die grösste mögliche Unsicherheit in der Differenz der specifischen Wärmen ist 0,025, indem dieselbe nach älteren Bestimmungen 0,5 sein soll. Man erhält durch Einführung dieser Ziffer (wenn der Werth 79,7 beibehalten wird) anstatt des

Coefficienten 1,627 einen anderen von der Grösse 1,712. Wir erhalten dann:

$$a = +\,5{,}28\,.\,10^{-4};\quad b = +\,1{,}89\,.\,10^{-6};\quad c = +\,1{,}40\,.\,10^{-8};$$
$$d = +\,0{,}666\,.\,10^{-10}.$$

Wie aus diesen Ziffern ersichtlich, kann der erste Coefficient $a$ nicht gern um mehr als etwa $1{,}5\,.\,10^{-4}$ unrichtig sein, d. h. der Fehler, den man begeht, wenn man nach meiner alten Formel rechnet, kann für einen Gefrierpunkt von $-10^{0}$ nur die Grösse von etwa 0,15 Proc. erreichen. Diese Genauigkeit kann natürlich nicht von der aus Juhlin's Versuchen berechneten Formel beansprucht werden.

Die wichtige Frage nach der Proportionalität von Gefrierpunktserniedrigung ist somit von verschiedenen Standpunkten discutirt worden, und alle Betrachtungsweisen führen zu demselben Resultat, die von Hrn. Dieterici vorgeschlagene, ebensogut wie die von R. v. Helmholtz und mir früher verwendete. Es ist mir auch ganz angenehm gewesen, auf die vortreffliche Juhlin'sche Arbeit die Aufmerksamkeit lenken zu können.

---

## ;ber ein exacteres Verfahren bei der ɪung von Gefrierpunktserniedrigungen; von E. H. Loomis.

(Aus der Strassburger Dissertation.)[1])

(Hierzu Taf. VI Fig. 7 u. 8.)

ɪd die vermuthlichen Fehler einer Gefrierpunkts- von den Beobachtern manchmal nur zu 0°,0005 C höher als zu 0°,005 C angegeben werden, weichen .en Werthe häufig um das Mehrfache des letzteren ɔn einander ab. Als Beispiel mögen die An- ' eine wässrige Zuckerlösung von mittlerer Con- – etwa $^1/_{10}$ normal oder 3,3 Proc. — dienen. Die Gefrierpunkte sind zugleich mit dem vom Beob- ıätzten Fehler in der folgenden Zusammenstellung eit der Veröffentlichung geordnet:[2])

| .chter | Zeit der Publikation. | Gefrierpunkt | Vermuthlicher Fehler |
| --- | --- | --- | --- |

werth bestimmt. Um eine klare Vorstellung von der Bedeutung solcher Differenzen zu erhalten, ist zu bedenken, dass der Gesammtbetrag der Depression in einer $^1/_{100}$-Normalzuckerlösung $0^0,02$ nicht überschreitet. Man überschätzt also häufig die experimentelle Genauigkeit, wenn man Gefrierpunktsbestimmungen als Beweise für oder gegen die Theorie sehr verdünnter Lösungen anführt.

Etwa vor zwei Jahren begann ich auf Anregung von Prof. Hallwachs über die Gefrierpunkte verdünnter Lösungen zu arbeiten. Der angewendete Apparat war der wohlbekannte Beckmann'sche in seiner verbesserten Form[1]), der sich so sehr durch seine Handlichkeit und Vielseitigkeit empfiehlt.

Von den zahlreichen Schwierigkeiten, auf die ich bei dieser Methode in ihrer gewöhnlichen Form stiess, war eine derart, dass sie mich stets misstrauisch gegen meine eigenen Resultate machte: Es war die Unmöglichkeit, meine Beobachtungen von einem grossen Maass von Willkür frei zu machen. Das Thermometer schien unfähig, einen festen Punkt anzuzeigen, und wenn es zeitweise stationär wurde, so veränderte das leiseste unvorsichtige Rütteln oder ein Wechsel in der Art des Umrührens oder selbst fortgesetztes gleichmässiges Umrühren den Quecksilberstand. So ist eine leichte Steigerung des Umrührens oder auch die gleichmässige Fortsetzung desselben von einem stetigen Steigen des Thermometers begleitet, das in dem Maasse schwächer wird, in dem man mit Umrühren allmählich nachlässt; schliesslich wird das Quecksilber bei fast jeder beliebigen Temperatur stationär, bei welcher man mit Umrühren in vorsichtiger Weise aufhört. Somit ist die Gefahr, dass das persönliche Verhalten des Beobachters die Resultate beeinflusst, so gross, dass ich gezwungen war, dies Verfahren aufzugeben.

Die einzige Möglichkeit, diese Gefahr zu vermeiden, ist das Vorhandensein einer grossen Menge von Eis, das sich bildet, wenn man vor dem Gefrieren eine starke Ueberkältung eintreten lässt. Aber hierbei entsteht eine andere erhebliche Schwierigkeit, nämlich: der Wechsel in der Concentration der Lösung infolge des Gefrierens eines Theiles des Lösungsmittels. Meine Versuche überzeugten mich, dass die Correktionen, die

---

1) Zeit Phys. Chem., II. 1888, p. 638.

werden, äusserst unsicher sind, besonders wenn manchen Beobachtern, mehr als 4 Proc. der Ge-ssion ausmachen.

lieferte meine Erfahrung mit dem Beckmann'-rat mir den Schlüssel zu dem Verfahren, das sich entwickelte; denn gerade während dieser Miss-rde ich zum ersten Male aufmerksam auf einen n Einfluss der Temperatur der Kältemischung auf von Eis und Wasser, welches man erhält, wenn r der Wirkung der Kältemischung aussetzt. Die dieses theilweise gefrorenen Wassers ist, besonders em Gefrieren stets vorangehende anfängliche Ueber-C. nicht überschreitet, innerhalb gewisser Grenzen driger, je niederer die Temperatur des Gefrier-gewählt wird; indess erreichte die Depression ein wenn das Gefriergemisch etwa — 7° C. hatte. Temperatur des Gefriergemisches noch weiter, so olgende überraschende Thatsache: *Je niedriger* die des Gefriergemisches war, um *so höher* wurde die Temperatur der Eis- und Wassermischung innerhalb Die höchste Temperatur wurde beobachtet, wenn gemisch auf etwa — 15° C. gebracht wurde.

[redacted]



Aehnliche Gründe bedingen die Abhängigkeit der Temperatur des gefrierenden Wassers vom Betrag der ursprünglichen Ueberkältung. Ist diese gering, so wird wenig Eis gebildet und der Einfluss des Gefriergemisches macht sich erheblich geltend. Dagegen hat eine anfängliche Ueberkältung um mehr als 1 ° C. eine schnelle und beträchtliche Eisbildung zur Folge und das Gefriergemisch vermag das Thermometer nicht mehr in wahrnehmbarer Weise zu beeinflussen.

Eine einfache Thatsache, die jedem Beobachter auf diesem Gebiet aufgefallen sein muss, zeigt noch augenscheinlicher die grosse Empfindlichkeit einer Eis- und Wassermischung bezüglich ihrer Temperatur gegen die Temperatur ihrer Umgebung: Das gewöhnliche Verfahren beim Schmelzen des Eises in einem Beckmann'schen Apparat besteht darin, dass man ihn unter ununterbrochenem Umrühren so lange der Luft aussetzt, bis das Eis nahezu verschwunden ist. Sieht man gleichzeitig auf das Thermometer, so zeigt sich, dass während der Eisschmelzung das Quecksilber fortwährend steigt, zuerst langsam, so lange die Eismenge noch relativ gross ist, schliesslich jedoch sehr schnell, wenn das Eis nahezu am Verschwinden ist. Sobald wenig Eis vorhanden ist, wird die Wirkung eines kalten Gefriergemisches oder der warmen Luft auf eine Mischung von Eis und Wasser ähnlich sein, wie wenn überhaupt kein Eis vorhanden wäre. Noch grösser als die Empfindlichkeit einer Eis- und Wassermischung für die Temperatur der Umgebung ist die einer theilweise gefrorenen Lösung.

Der vereinten Wirkung dieser störenden Einflüsse sind nach meiner Ueberzeugung zum grossen Theil die beträchtlichen Unterschiede zuzuschreiben, die in den Resultaten der einzelnen Beobachter auftreten, Differenzen, die bis zu 40 Proc. anwachsen. Ich darf vielleicht *eine* Combination dieser Einflüsse erwähnen, welche die beobachteten Depressionen gewöhnlich zu gross erscheinen liess. Nehmen wir z. B. $^1/_{100}$-Normallösung irgend einer Substanz. Der Gefrierpunkt des reinen Wassers wird äusserst genau bestimmt durch eine starke Ueberkältung, welche die Bildung einer grossen Eismenge sichert. Da dies in keiner Weise den Werth der Beobachtung beeinträchtigt, die Bestimmung selbst aber zu einer leichten und sicheren macht, hat man wohl im allgemeinen

timmung des Gefrierpunktes des reinen Lösungs-
starke Ueberkältung eintreten lassen. Andererseits
nan bei der Bestimmung des Gefrierpunktes der
e Ueberkältung, damit die Correktion, die in Folge
s der Concentration der Lösung angebracht werden
ein und gleichmässig wie möglich wird. Der Er-
Verfahrens ist einleuchtend: der beobachtete Ge-
er Lösung wird zu *niedrig* sein; denn die Eismenge
g, um die Lösung vor der Wirkung des Gefrier-
u schützen. Die beobachtete Depression ist somit
Dieser Fehler kann leicht einige Tausendstel Grad
d wird in der *relativen* oder sogenannten *Molekular-*
ls eben so viele Zehntel Grad zum Ausdruck

in derartiger Fehler bei den verschiedenen Be-
eine grosse Rolle gespielt hat, zeigt ein Blick
cessiven Resultate, von den ersten bis zu den
Die beobachteten Depressionen sind fortwährend
orden, in dem Maasse, in welchem diese Fehler
rden; wir haben das bereits an der auf p. 500
$/_{10}$-Normalzuckerlösung gesehen.
frierpunkt des Wassers ist *die Temperatur, bei der*

Gefrierröhre des Beckmann'schen Apparates bedeutend *verlängerte*, um die Lösung möglichst weit von der Luft zu entfernen; eine zweite Vervollkommnung durch Verwendung eines *zweiten Gefriergemisches* mit einer Temperatur, die nur *um einige Zehntel* unter dem Gefrierpunkt der zu untersuchenden Flüssigkeit lag. In dieses zweite Gefriergemisch wurde der Apparat zur Zeit der Beobachtung gebracht.

Der Apparat (Taf. VI Fig. 7).

Er besteht aus einem Thermometer mit eingeschlossener Scala, deren einzelner Theil 0,01° etwa 0,4 mm lang ist. Dieselbe wurde von Hrn. Fuess, Berlin, hergestellt, und ich ergreife diese Gelegenheit, um ihm für die meisterhafte Weise zu danken, in welcher er alle meine Anforderungen erfüllte. Die Scala ist mit der grössten Präcision eingetheilt. Bei allen meinen Arbeiten habe ich nie eine Deformation des Quecksilbermeniscus beobachtet, die mir bei anderen Instrumenten oft Verlegenheit bereitete. Das Thermometer ist durch zwei mit Paraffin getränkte Korkstopfen in einer grossen Probirröhre (28 × 3 cm) befestigt. Ein Kork ist am Thermometer befestigt und dient der Röhre als Stopfen, während der andere ein wenig oberhalb des Niveaus der Flüssigkeit in der Röhre angebracht ist; derselbe führt den Rührer und hält das Thermometer in centraler Lage. Der Boden des Probirrohres ist eingestülpt, was für den Erfolg der Methode unerlässlich ist. Diese Röhre wird in eine zweite, etwa 1 mm weitere, leere Probirröhre gesteckt. Die Röhren werden an ihren oberen Enden verbunden durch ein kurzes Stück dünnwandigen, weiten Gummischlauches, während ein kleines Gummiband, das über die innere Röhre gezogen ist, sie am Boden auseinanderhält. Die Wände der Röhren dürfen nicht über 1 mm dick sein und das Thermometer soll bis 2 cm über dem Boden reichen.

Von den vielen Formen des *Rührers*, die ich probirt habe, befriedigt nur eine vollständig. Diese ist der gewöhnliche Ringrührer mit folgender Abänderung: Um den Aussenrand des Platinringes ist ein Streifchen einer Federfahne mit Platindraht in der Weise befestigt, dass der Rand des Federbartes gerade die Wand der Röhre streift. Diese leise und gleich-

bung an der Wand der Röhre verhindert, zusammen sonderen Gestalt des Bodens der Röhre, die An- s Eises zwischen der Thermometerkugel und dem Röhre und beugt der Bildung einer Eisscheide vor. ıt, dass bei Anwendung dieses Rührers das Eis sammenballt und an der Oberfläche schwimmt.

irze wegen wird diese doppelte Röhre mit ihrem er und Rührer als die *Gefrierröhre* bezeichnet

nd einer Beobachtung steht diese Röhre bis zu e in einem dicken Gemisch von Salzwasser und senem und gesiebtem Eis oder Schnee in solchem dass es eine Temperatur von 0,30° C. unter dem te der zu beobachtenden Flüssigkeit hat. Diese t in einem 35 cm hohen und 6 cm weiten Kupfer- ılten, ebenfalls mit einem Ringrührer versehen und einen flachen Kork verschlossen, durch dessen ie Gefrierröhre eingeführt wird. Um die Tem- er Mischung möglichst constant zu erhalten, steht efäss in einem Zinkblechcylinder, der innen und loppelten Lagen Filz überzogen war. Dieser Kupfer- d als *Schutzbad* bezeichnet werden. Dasselbe ruht

genau einem Theilstriche des Thermometers entsprechen. So können Tausendstelgrade direct abgelesen und Zehntausendstel geschätzt werden. Das Mikroskop wird zuerst auf die Thermometerscala eingestellt und die Mikrometerscala mit dieser in Uebereinstimmung gebracht; dann wird durch ein leichtes Rückwärtsschieben des ganzen Mikroskopständers der Meniscus in deutliche Sehweite gebracht. Um Fehler zu vermeiden, die sich aus der nothwendigen Verschiebung des Mikroskops ergeben könnten, wurde der Ständer desselben massiv gearbeitet und die Stellschrauben, die ihn trugen, ruhten auf einer ebenen Glasscheibe, die selbst fest eincementirt war. Bei dieser Beobachtungsweise ist also für die Zeit, in der das Quecksilber auf seinen höchsten Punkt steigt, die Bildung einer vorgefassten Meinung von seiten des Beobachters über diesen höchsten Punkt ausgeschlossen, weil die Ablesung erst nach Beendigung des Rührens stattfindet (vgl. unten). Damit schwindet die Gefahr, dass der Beobachter durch unbewusstes Wechseln in der Art und Stärke des Umrührens das Resultat beeinflusst.

Am Mikroskopständer ist ein kleines Glühlicht ($L$) angebracht, und zwar am freien Ende eines drehbaren Armes, sodass es leicht in die Axenlinie des Mikroskops hinter das Thermometer gebracht werden kann.

Licht, Quecksilber und Mikroskop haben immer dieselbe relative Stellung; somit sind auch Fehler infolge einer verschiedenen Beleuchtung des Meniscus ausgeschlossen. Das electrische Licht findet nur Anwendung bei ungenügendem Tageslicht, und dann nur im Augenblick der Thermometerablesung.

*Die Thermometercorrectionen.* Das Thermometer war mit einem Certificat der Reichsanstalt zu Charlottenburg versehen, dem die Correctionen für 0° und — 4°, die Grenzen der Scala, entnommen wurden. Dann wurde durch eine sehr sorgfältige Calibrirung mit einem losgetrennten Quecksilberfaden, dessen mittlere Länge 0,9886° betrug, das Intervall zwischen 0° und — 1° um 0,0015 zu gross gefunden. Bei der sehr gleichmässigen Weite der Capillarröhre in dieser Gegend wurde eine gleichmässige Vertheilung besagten Fehlers innerhalb dieses Zwischenraumes angenommen und entsprechend corrigirt. Für die grösste beobachtete Depression, 0,77°, beträgt diese

lso 0,0016°. Bei Depressionen von weniger als 0.1°
t sie fast.

rectionen für Luftdruckschwankungen sind grösser.
Falle entspricht nach dem Berliner Certificat ein
n 6 mm Luftdruck einem solchen von 0,001° bei
neterablesung. So kann die Correction leicht 0,002°
n. Um die Möglichkeit eines Fehlers infolge einer
nd theilweise unsicheren Correction auszuschliessen,
Beobachtungen mit den verdünnteren Lösungen un-
or oder nach der Bestimmung des Gefrierpunktes
gemacht.

### Das Verfahren.

ste Vorstellung von den praktischen Einzelheiten
le mag eine Beschreibung der Gefrierpunkts-
des Wassers geben, die täglich vorgenommen
s, um Fehler durch Aenderung des Thermometers
n. Um diese Veränderungen in möglichst engen
halten, wird das Thermometer während der ganzen
gsperiode auf etwa 0° gehalten. Die Gefrierröhre
einer Tiefe von 10 cm mit destillirtem Wasser
n) gefüllt, das Wasser wird dann bis zum Gefrier-

und hier wird durch die mechanische Arbeit des Umrührens allein das Eis fast zum Verschwinden gebracht.[1])

Das lässt sich durch Beobachtung des Thermometers selbst erkennen: Es steigt langsam, so lange noch viel Eis da ist, schneller, wenn das Schmelzen fortschreitet, und wenn nur noch wenig Eis übrig ist, wird das Steigen sehr rapid. Einige Uebung giebt in der Beurtheilung des Punktes, bei dem das Eis hinreichend geschmolzen ist, grosse Sicherheit. Beim Wasser hat dann im Allgemeinen das Thermometer 0,17° erreicht.[2])

In diesem Augenblick wird die Gefrierröhre in das Gefrierbad gebracht, wo die Temperatur rasch fällt, bis nach einer Ueberkältung zwischen 0,10° und 0,20° das Gefrieren beginnt und das Thermometer schnell steigt. Die Gefrierröhre wird nun schnell in das Schutzbad gestellt. der electrische Hammer in Bewegung gesetzt und nach 2 Minuten, während deren das Umrühren lebhaft unterhalten wird, wird das Thermometer abgelesen. In dieser Zeit erreicht das Quecksilber stets seinen höchsten Stand und bleibt stationär, so lange das Klopfen und Rühren fortgesetzt wird. Wird beides unterbrochen, so bleibt das Quecksilber etwa $1^1/_2$ Minuten fest; daher lässt sich das Thermometer mit Genauigkeit ablesen. Wird das Quecksilber sich selbst überlassen, so fängt es ausnahmslos nach etwa $1^1/_2$ Minuten an zu *sinken*, während erneuertes Klopfen schon früher ein plötzliches Fallen veranlasst. Um eine zweite Ablesung zu erhalten, wird die Gefrierröhre wieder in das Schmelzbad übergeführt, und dann, nachdem das Eis am Verschwinden ist, in das Gefrierbad. Hat das Gefrieren begonnen, so kommt sie, wie vorher, in das Schutzbad zur zweiten Ablesung. Dies wird 6—10 mal wiederholt und das Mittel aus diesen Resultaten ist der gesuchte Beobachtungswerth. Es ist nicht zu vergessen, dass das Umrühren fortwährend unterhalten werden muss, vom Augenblick

---

1) Aus naheliegenden Gründen geschieht das Schmelzen im Schmelzbad und nicht an der warmen Luft, da die störenden Einflüsse der Luft und der Hände bedeutende Fehler veranlassen.

2) Diese Erwärmung einer Flüssigkeit mit ihrem „Eis" über ihren Gefrierpunkt soll als *Ueberwärmung* bezeichnet werden, dagegen die Erkältung einer solchen Mischung unter ihren Gefrierpunkt als *Ueberkältung*.

an, in dem die Gefrierröhre in das Gefrierbad kommt, bis zur Zeit der Ablesung. Das „Streichen“ sollte geschehen vom Boden der Röhre, bis einige Millimeter unterhalb der Oberfläche der Flüssigkeit. Die Holzgabel (*G*) kann als Index dienen für die Höhe, bis zu welcher der Rührer gehoben werden muss. Ueberschreitet die Ueberkältung 0,20°, so weiss man, dass die Ueberwärmung im Schmelzbad zu weit getrieben wurde, sie muss dann z. B. auf 0,15° vermindert werden. Wird jetzt die Ueberkältung geringer als 0,10°, so weiss man ebenso sicher, dass die Ueberwärmung nicht weit genug gegangen war, und sie muss vorsichtig erhöht werden, bis die nachfolgende Ueberkältung in den vorgeschriebenen Grenzen bleibt. Die Versuche zeigen: Je grösser die Ueberwärmung, desto grösser ist die nachfolgende Ueberkältung. So kann man fast jeden beliebigen Betrag der Ueberkältung durch geeignete Variirung der Ueberwärmung herbeiführen. Beim Wasser ist aus Gründen, die mir noch unbekannt sind, der Betrag der Ueberwärmung, der nothwendig ist, um die Ueberkältung in den vorgeschriebenen Grenzen (0,10°—0,20°) zu halten, veränderlich. Nachdem er z. B. viele Wochen hindurch 0,15° gewesen ist, steigt er auf 0,22° oder fällt vielleicht auf 0,08° und bleibt hierauf längere oder kürzere Zeit stehen. Bei den Lösungen dagegen ist der Betrag der Ueberwärmung sehr constant, und die Ueberkältung kann bis zu Hundertsteln eines Grades controlirt werden.[1])

Interessant ist auch, zu beobachten, dass die für denselben Grad der Ueberkältung erforderliche Ueberwärmung bei einer Lösung kleiner ist, als bei Wasser und in dem Masse gleichförmig abnimmt, in dem die Concentration wächst. Die Art der Abnahme ist je nach den gelösten Substanzen verschieden. So beträgt sie bei $^1/_{10}$-Normalzuckerlösung 0,06°,

1) Hat sich aber einmal Eis in „Klumpen“ gebildet, was nicht selten eintritt, so lange der erforderliche Betrag der Ueberwärmung noch nicht gefunden ist, so hat alles, was über die Beziehung zwischen Ueberwärmung und Ueberkältung gesagt worden ist, keine Geltung mehr; die Ueberkältung überschreitet nie mehr 0,08° und ist unabhängig vom Betrag der Ueberwärmung. Der störende Eisklumpen muss durch andauerndes und lebhaftes Rühren im Schmelzbad zum Schmelzen gebracht werden; dann erst kann man weiter arbeiten.

für $H_2SO_4$ nur 0,04°. Dieses Phänomen habe ich nicht systematisch genug studirt, um eine Erklärung vorschlagen zu dürfen.

Kehren wir wieder zur Methode zurück, so haben wir genau in derselben Weise, wie es für das Wasser beschrieben wurde, die Gefrierpunkte der Lösungen zu bestimmen, wobei die Temperatur des Schutzbades stets um 0,30° unter dem Gefrierpunkt der betreffenden Lösung gehalten wird.

Es muss beigefügt werden, dass mehrere tausend Bestimmungen des Gefrierpunktes des Wassers vorgenommen wurden, ehe die verschiedenen Fehlerquellen entdeckt und so beseitigt waren, dass die einzelne Bestimmung auf 0,001° durchaus sicher war. Wichtig ist, dass diese ausserordentliche Genauigkeit noch erreicht wird, wenn das Eis nur in äusserst geringen Spuren vorhanden ist, eine Grundbedingung, um bei Lösungen die Zunahme der Concentration durch eine reichliche Eisbildung zu vermeiden. — Die folgenden aufs Gerathewohl aus meinem Notizbuch entnommenen Angaben mögen andeuten, in wie weit in dieser Beziehung ein Erfolg erzielt wurde.

| Nr. | Ueber-wärmung | Ueber-kältung | Eismenge | Ablesung des Thermometers |
|---|---|---|---|---|
| | + | − | | + |
| 1 | (?) | 0,45° | Viel Eis | 0,0274° |
| 2 | 0,21° | 0,07° | Wenig Eis | 0,0273° |
| 3 | 0,22° | 0,05° | Sehr wenig Eis | 0,0283° |
| 4 | 0,23° | 0,065° | Wenig Eis | 0,0273° |
| 5 | 0,23° | 0,065° | Wenig Eis | 0,0270° |
| 6 | 0,24° | 0,070° | Wenig Eis | 0,0274° |
| 7 | 0,34° | 0,110° | Wenig Eis | 0,0274° |
| 8 | 0,60° | 1,0° | Sehr viel Eis | 0,0278° |
| 9 | 0,60° | 0,6° | Viel Eis | 0,0273° |
| 10 | 0,60° | 0,9° | Sehr viel Eis | 0,0278° |

Mittel aus 6 Beobachtungen mit wenig Eis: + 0,02745
„ „ 4 „ „ viel „ 0,02758

Obgleich also bei Wasser die Genauigkeit der Beobachtung von der Menge des vorhandenen Eises so äusserst wenig abhängig ist, habe ich doch die Ueberkältung immer auf die Grenzen (0,15°—0,25°) beschränkt, die für Lösungen erforder-

Die Bedingungen sind daher bei Wasser und den ieselben.

htungen an den letzteren wurden überhaupt erst iachdem die Methode, wie oben gezeigt, sicher gen war.

### Die Genauigkeit der Methode.

Fragen sind bei der Entscheidung über die Geer Methode zu beantworten:

weit kann man sich auf die Constanz dieser feinen er verlassen?

che Uebereinstimmung zeigt sich unter den einachtungen einer Reihe?

ste Frage mag am besten beantwortet werden durch Tafel der Gefrierpunkte des Wassers, welche ich Wochen fand.

| Beobachteter Nullpunkt | Barometer-stand | Zimmer-Temperatur | Nullpunkt auf 760 mm reducirt |
|---|---|---|---|
| + | mm | + | + |
| 0.02900° | 748.0 | 9.5° | 0.03100° |

von etwa 0,001 $^{0}$ unterworfen ist oder die Bestimmungen selbst fehlerhaft sind. Keine der beiden Annahmen ist angenehm. Die letztere ist indess unzulässig, da in einem solchen Falle die auf einem fehlerhaften Nullpunkt basirten Depressionen entsprechende Fehler zeigen würden. Das ist aber keineswegs der Fall, und wir sind daher gezwungen anzunehmen, dass das Thermometer leichten und, da sie plötzlich eintreten, gefährlichen kleinen Veränderungen unterworfen ist.

Zur Beantwortung der zweiten Frage wählen wir eine $^{3}/_{10}$-Normalbittersalzlösung, ein Beispiel, bei dem die Uebereinstimmung der einzelnen Beobachtungen am wenigsten befriedigend ist. Die einzelnen Beobachtungen sind die folgenden:

| Temperatur des Schutzbades | Ueberwärmt | Ueberkältet | Thermometerablesungen | |
|---|---|---|---|---|
| — | — | — | — | |
| 0,72° | 0,330 | 0,53 | 0,3867 | Barometerstand |
| ↓ | 0,335 | 0,51 | 0,3858 | 744.5 |
| | 0,335 | 0,50 | 0,3863 | Zimmertemperatur |
| | 0,332 | 0,49 | 0,3858 | 7° C. |
| | 0,330 | 0,50 | 0,3870 | |
| | 0,330 | 0,52 | 0,3860 | Maximalschwankung |
| 0,70° | 0,330 | 0,52 | 0,3859 | 0,0012° |

Als Beispiel einer besseren, aber keineswegs der besten Serie wollen wir die wählen, aus der am 12. November der Gefrierpunkt des Wassers bestimmt wurde. Gerade bei dieser Reihe erreichte der Nullpunkt seinen höchsten Betrag. Die ausgezeichnete Beschaffenheit der Reihe scheint anzuzeigen, dass der plötzliche Wechsel nicht auf einem Fehler in der Beobachtung, sondern auf einer Veränderung im Thermometer beruht. Ausserdem ist in dieser Reihe (erste Linie) eine mit Absicht vor der Abkühlung des Apparates auf 0 $^{0}$ angestellte Beobachtung enthalten. Ich habe den Versuch vielfach wiederholt und immer mit dem Resultat, dass die so erhaltene Beobachtung etwa 0,004 $^{0}$ zu hoch ist.

Bei der ersten Reihe beträgt die grösste Schwankung 0,0012 $^{0}$, bei der zweiten 0,0005.

| Ueber-wärmt | Ueber-kältet | Thermo-meter-ablesungen | |
|---|---|---|---|
| + | — | + | |
| (?) | 0,220° | (0,0340°) | Barometerstand 752,0 |
| 0,160° | 0,227° | 0,0308° | Zimmertemperatur 10,5° |
| 0,150° | 0,073° | 0,0308° | |
| 0,155° | 0,065° | 0,0308° | |
| 0,165° | 0,060° | [1] | |
| 0,175° | 0,070° | 0,0310° | |
| 0,185° | 0,060° | [1] | |
| 0,175° | 0,070° | 0,0308° | |
| 0,175° | 0,065° | 0,0310° | |
| 0,180° | 0,100° | 0,0308° | |
| 0,180° | 0,085° | 0,0305° | Maximalschwankung |
| 0,180° | 0,085° | 0,0310° | 0,0005° |

### Die Lösungen.

wurden Normallösungen von 1 Grammmolecül im
ng hergestellt, und zwar bei Zucker, Kochsalz und
durch directe Wägung der umkrystallisirten und
n Substanz, bei den übrigen Beispielen aus stärkeren
deren Concentration aus ihrem specifischen Ge-
Tabellen von Gerlach und solchen in Kohl-
„Leitfaden der praktischen Physik“ (Leipzig 1892)

heitslöungen beziehen sich auf 18°, nur Zucker auf 4° und Harnstoff auf 6°.

Bei der Auswahl der Electrolyte wurde besonders auf ein mannichfaltiges Verhalten in dem Verlauf des electrischen Leitungsvermögens bei der Verdünnung gesehen.

### Die Resultate.

In den folgenden Tabellen bezeichnet $m$ den Gehalt an Grammmolecülen im Liter Lösung. Raoult und Andere rechnen die auf *1000 g Wasser* kommenden Molecüle. Die so berechneten Concentrationen bezeichne ich mit $m'$. (Raoult braucht dafür die Bezeichnung $P/M$). Es bedeutet $s$ das specifische Gewicht und $k$ das electrische Leitungsvermögen auf Quecksilber bezogen. $\Delta/m$ bezw. $\Delta/m'$ bedeuten dann die Moleculardepressionen für die beiden Definitionen der Concentration. Zur Berechnung von $m'$ ist noch die Kenntniss des specifischen Gewichts der Lösung erforderlich. Dies wurde in jeder der Reihen für die Lösung $m = 0,2$ bestimmt und der entsprechende Werth für $m'$ so direct berechnet. Die Werthe für die verdünnteren Lösungen lassen sich hinreichend genau durch lineare Interpolation bestimmen. Es ist klar, dass die beiden Depressionen nur bei stärkeren Lösungen wesentlich verschieden werden können und auch dann sind die Differenzen gering, ausser wenn das Molecularvolumen, wie beim Zucker, ein grosses ist. $\Delta/m$ ist in Ziffern von gewöhnlichem Druck, $\Delta/m'$ in schwächeren Ziffern gegeben.

Kochsalz, NaCl. $M = 58,51$. Lösung $(m = 1)_{18^0}$ hatte $s_{18/4} = 1,0393$ und $k_{18} = 696,4 \times 10^{-8}$. Zimmertemperatur = 18°. Aug. 1892.

| Grammmolecül im Liter Lösung $m$ | Gefrierpunktserniedrigung $\Delta$ | Molecular-Erniedrig. $\frac{\Delta}{m}$ | Grm. Kochsalz in 100 g Wasser $P$ | Molecular-erniedrig. $\frac{\Delta}{m'}$ |
|---|---|---|---|---|
| 0,01 | 0,03674° | 3,674 | 0,585 | 3,673 |
| 0,02 | 0,07193° | 3,597 | 1,171 | 3,595 |
| 0,03 | 0,10680° | 3,560 | 1,757 | 3,557 |
| 0,04 | 0,14165° | 3,541 | 2,343 | 3,538 |
| 0,05 | 0,17653° | 3,531 | 2,929 | 3,527 |
| 0,06 | 0,21172° | 3.529 | 3,515 | 3,524 |
| 0,07 | 0,24571° | 3,510 | 4,103 | 3,504 |
| 0,08 | 0,28008° | 3,501 | 4,690 | 3,494 |
| 0,09 | 0,31448° | 3,494 | 5,278 | 3,486 |
| 0,10 | 0,34835° | 3,484 | 5,865 | 3,475 |
| 0,20 sp. Gew. (18°) = 1,0069 | 0,68779° | 3,439 | 11,752 | 3,422 |

er, $C_{12}H_{22}O_{11}$. $M = 342{,}07$. Lösung $(m = 1)_{4^0}$ hatte $s_{17,5/4}$
1,1286. Zimmertemperatur 4° bis 5,5°. Febr. 1893.

| ecül ung | Gefrier-punkts-erniedrigung $\Delta$ | Molecular-erniedrigung $\frac{\Delta}{m}$ | Grm. Zucker in 1000 g Wasser $P$ | Molecular-erniedrig. $\frac{\Delta}{m'}$ |
|---|---|---|---|---|
| | 0,01705° | 1,705 | 3,429 | 1,701 |
| | 0,03545° | 1,773 | 6,871 | 1,765 |
| | 0,05455° | 1,818 | 10,334 | 1,806 |
| | 0,07289° | 1,822 | 13,809 | 1,806 |
| | 0,09210° | 1,842 | 17,296 | 1,822 |
| | 0,11147° | 1,858 | 20,798 | 1,833 |
| | 0,13055° | 1,865 | 24,320 | 1,836 |
| | 0,18971° | 1,897 | 34,966 | 1,856 |
| | 0,28846° | 1,923 | 53,008 | 1,862 |
| 6 } | 0,39169° | 1,959 | 71,380 | 1,877 |

MgSO$_4$. $M = 120{,}46$. $(m = 0{,}5)_{18^0}$ hatte $s_{18/4} = 1{,}0575$ und
,5 × 10$^{-8}$. Zimmertemperatur 7° bis 8°. Nov.-Dec. 1892.

| | $\Delta$ | $\frac{\Delta}{m}$ | $P$ | $\frac{\Delta}{m'}$ |
|---|---|---|---|---|
| | 0,02662° | 2,662 | 1,205 | 2,662 |
| | 0,05108° | 2,554 | 2,410 | 2,554 |





Aethylalkohol, $(C_2H_5)OH$. $M = 46{,}02$. Lösung $(m = 1)_{18^0}$ hatte $s_{20/4} = 0{,}99015$. Zimmertemperatur 6° bis 7°. Dec. 1892.

| $m$ | $\Delta$ | $\frac{\Delta}{m}$ | $P$ | $\frac{\Delta}{m'}$ |
|---|---|---|---|---|
| 0,01 | 0,01720° | 1,720 | 0,461 | 1,719 |
| 0,02 | 0,03510° | 1,755 | 0,922 | 1,758 |
| 0,03 | 0,05306° | 1,769 | 1,769 | 1,766 |
| 0,04 | 0,07288° | 1,822 | 1,845 | 1,818 |
| 0,05 | 0,08936° | 1,787 | 2,307 | 1,782 |
| 0,06 | 0,10792° | 1,799 | 2,770 | 1,793 |
| 0,08 | 0,14524° | 1,816 | 3,697 | 1,808 |
| 0,10 | 0,18253° | 1,825 | 4,628 | 1,815 |
| 0,12 | 0,21919° | 1,826 | 5,561 | 1,814 |
| 0,14 | 0,25646° | 1,832 | 6,496 | 1,817 |
| 0,16 | 0,29269° | 1,829 | 7,436 | 1,811 |
| 0,20 $s_{18} = 0{,}9969$ | — | — | — | — |

Phosphorsäure, $H_3PO_4$. $M = 98{,}01$. Lösung $(m = 1)_{18^0}$ hatte $s_{18/4} = 1{,}0508$ und $k_{18} = 469{,}7 \times 10^{-8}$. Zimmertemperatur 3,5°. Jan. 1893.

| $m$ | $\Delta$ | $\frac{\Delta}{m}$ | $P$ | $\frac{\Delta}{m'}$ |
|---|---|---|---|---|
| 0,01 | 0,02310° | 2,310 | 0,981 | 2,309 |
| 0,02 | 0,04344° | 2,172 | 1,962 | 2,170 |
| 0,05 | 0,10033° | 2,007 | 4,912 | 2,002 |
| 0,10 | 0,18860° | 1,886 | 9,854 | 1,877 |
| 0,20 $s_{18} = 1{,}0091$ | 0,35828° | 1,791 | 19,808 | 1,773 |

Harnstoff, $CO(NH_2)_2$. $M = 60{,}09$. Lösung $(m = 1)_{6^0}$ hatte $s_{18/4} = 1{,}0148$. Zimmertemperatur 6° bis 6,5°. Febr. 1893.

| $m$ | $\Delta$ | $\frac{\Delta}{m}$ | $P$ | $\frac{\Delta}{m'}$ |
|---|---|---|---|---|
| 0,01 | 0,01722° | 1,722 | 0,601 | 1,721 |
| 0,03 | 0,05279° | 1,760 | 1,805 | 1,757 |
| 0,05 | 0,09067° | 1,813 | 3,011 | 1,809 |
| 0,10 | 0,18235° | 1,824 | 6,087 | 1,816 |
| 0,20 $s_{6^0} = 1{,}0029$ | 0,36691° | 1,835 | 12,129 | 1,818 |

### Anmerkungen über die Lösungen.

1. Die vorliegende Zuckerlösung ist etwa im Verhältniss 1,0035 schwächer, als eine Normalzuckerlösung für 18°.

2. Die Alkohollösung, aus welcher die Normallösung hergestellt wurde, hatte $s_{20} = 0{,}9048$ und enthielt daher nach der Mendelejeff'schen Tafel 54,1 Gewichtsprocente Alkohol. 85,06 gr sollten dann 46,02 gr reinen Alkohol enthalten und auf 1 Liter verdünnt die Normallösung

so bereitete Lösung hatte jedoch $s_{20} = 0,99015$, was nach 'el 45,3 gr im Liter entspricht. Die Lösung wäre danach Proc. zu schwach. Zu den Angaben über die stärkeren ı Alkohol muss bemerkt werden, dass die Gefrierpunkts- etwas zu klein beobachtet sein muss, da die Lösungen rasch ben, und dass der Gefrierpunkt zuweilen während der Dauer chtungen um 0,005° stieg; bei den stärker verdünnten $\leq 0,10$) dagegen ist die Verdunstung des Alkohols kaum

$H_3PO_4$-Lösung (Trommsdorff) hatte $s_{15} = 1,2490$, daher el bei F. Kohlrausch 39,46 Proc.; 248,4 g enthalten dem- $H_3PO_4$. Mit dieser Menge wurde ein Liter Lösung her- $s_{15} = 1,0508$ gefunden. Diesem specifischen Gewicht ent- ı derselben Tafel 9,3 Proc. und die Lösung scheint pro Liter thalten. Dagegen beträgt die Leitungsfähigkeit $469,2 . 10^{-8}$, Proc. entspricht. Die Lösung $m = 0,20$, hatte aber eine keit von $142 . 10^{-8}$, die fast genau dem entspricht, was 's Tafeln für diese Verdünnung angeben. Weder hier, noch habe ich für die anscheinende Ungenauigkeit der Gramm- gen eine Correction angebracht.

ie Correctionen für die Concentrationen.

bereits in der Beschreibung der Methode ange- en, dass vor dem Gefrieren eine Ueberkältung der 0,10° bis 0,20° stattfindet. Die Menge des ge- ses ist daher gering, aber noch ausreichend, um

der Lösung und vergleiche sein specifisches Gewicht und seine Leitungsfähigkeit mit den entsprechenden Grössen der ursprünglichen Lösung. Damit ist der Wechsel in der Concentration bestimmt. Die Trennung des nicht gefrorenen Theils der Lösung von der geringen Menge feiner Eiskrystalle wird leicht erreicht durch Anwendung eines kleinen Glashebers, wenn nur dafür gesorgt wird, dass dieser vor seiner Einführung auf den Gefrierpunkt der Lösung abgekühlt ist; das geschieht in einem besonderen Theil der Lösung, der ebenfalls theilweise gefroren ist. Das Verfahren wurde ausgeführt bei $^2/_{10}$ NaCl- und $H_3PO_4$-Lösungen mit folgenden Ergebnissen:

| | Specifisches Gewicht | | Electrisches Leitungsvermögen $k.10^8$ | |
|---|---|---|---|---|
| | vorher | nachher | vorher | nachher |
| 2/10 NaCl | 1,00692 | 1,00695 | 164,40 | 164,80 |
| 2/10 $H_3PO_4$ | 1,00967 | 1,00971 | 141,96 | 142,47 |

Die Zunahme der Leitungsfähigkeit beträgt also für NaCl 0,24 Proc., für $H_3PO_4$ 0,36 Proc., womit die Veränderung des specifischen Gewichts genügend übereinstimmt. Die Correction der beobachteten Depression würde also etwa 0,3 Proc. betragen.

Obgleich dieses indirecte Verfahren sehr genau ist, machte ich auch die directe Bestimmung in folgender Weise: — Der nicht gefrorene Theil wird abgezogen und genau so behandelt, wie die ursprüngliche Lösung. Dies Verfahren wird dreimal wiederholt und nach dem drittenmal der Gefrierpunkt des ungefrorenen Theils bestimmt. Es ist klar, dass die gesuchte Correction $^1/_3$ der Differenz zwischen dem letzten Gefrierpunkt und dem der ursprünglichen Lösung beträgt. Sie fand sich ebenfalls etwa = 0,3 Proc. Die Correction ist daher *grösser*, als die aus dem Betrag des Ueberkältens allein abgeleitete, selbst wenn, wie hier, die Lösung nur kurz der Wirkung einer sehr schwachen Gefriermischung ausgesetzt ist. Wenn daher die Lösung, wie das bei solchen Untersuchungen gewöhnlich geschieht, viele Minuten einem sehr kalten Gefriergemisch ausgesetzt wird, so erscheint die theoretische Correction ganz unzuverlässig.

be keine Correction angebracht. Es muss also im
lten werden, dass die beobachteten Depressionen
3 Proc. zu gross sind.

### Graphische Darstellung.

7I Fig. 8 stellt die Moleculardepressionen $\triangle/m$ bez.
p. 515) dar. Die beobachteten Punkte sind im allge-
:h ein Kreuz, bei Harnstoff durch einen Kreis be-
'a drei Resultate für Harnstoff mit denen für Alkohol
.d, ist für beide eine gemeinschaftliche Curve gezeich-
sgezogenen Linien geben die Werthe $\triangle/m$, die strich-
die Werthe $\triangle/m'$ (vgl. p. 515). Nur für Zucker
: beiden Curven weiter anseinander; bei $Mg\,SO_4$
nahe identisch, dass die Zeichnung einer zweiten
·blieb.
er besonders die Frage nach der Dissociation
so sind zugleich die „theoretischen" Werthe der Mole-
sion dargestellt nach den Theorien von van't Hoff[1])
nius[2]) auf Grund von Kohlrausch's[3]) Tabellen
ctrische Leitungsfähigkeit. Dies Resultat der Be-
t für die einzelnen Lösungen in punktirten Linien
)ie Rechnung ist unter der Voraussetzung ausge-

der letzteren nur in der Region äusserster Verdünnung convex sind und bald in fast gerade Linien übergehen. Bei grosser Verdünnung zeigen die Nichtelectrolyte nahe gleiche Moleculardepression. Alkohol und Harnstoff verhalten sich in der Region, in der sie untersucht worden sind, wie schon erwähnt, fast identisch.

Für die Electrolyte zeigt die Moleculardepression des Gefrierpunkts und die moleculare Leitungsfähigkeit nicht nur nahezu denselben Variationsbetrag, sondern auch dieselbe Art der Variation. Bei Na Cl ist das Zusammenfallen der beobachteten Resultate mit den theoretischen Werthen sehr bemerkenswerth. $H_2 SO_4$ und besonders $Mg SO_4$ zeigen grössere Unterschiede. Man könnte dieselben auf die hier mit einiger Unsicherheit extrapolirten Grenzwerthe des Leitvermögens in $\infty$ Verdünnung zurückzuführen suchen; allein es gelingt nicht, durch andere in den Grenzen der Möglichkeit liegende Werthe Uebereinstimmung zu erzielen.

Eine Vergleichung der Resultate mit denen anderer Beobachter zeigt im allgemeinen wenig Uebereinstimmung. Die Pickering's[1]) indess sind, abgesehen von den von ihm gefundenen Unregelmässigkeiten, nahezu den vorliegenden Werthen parallel und liegen im allgemeinen etwa 5 Proc. höher, was eine constante Fehlerquelle bei der einen oder andern Beobachtungsreihe vermuthen lässt. Für Na Cl jedoch geben Pickering's[2]) Resultate eine Curve, welche die Na Cl-Curve auf Tafel II nicht weniger als 10 mal kreuzt. Ebenso stimmt der allgemeine Verlauf bei $H_2 SO_4$[3]); eine Uebereinstimmung, welche für die concentrirteren Lösungen Identität wird.

Von den Unregelmässigkeiten in den Resultaten Pickering's, welche er plötzlichen Veränderungen in den Eigenschaften der Lösungen bei bestimmten Concentrationsgraden zuschreibt, findet sich in meinen Curven nichts. Ich habe daher die später untersuchten Körper in grösseren Intervallen untersucht, die indess völlig den allgemeinen Verlauf der Resultate festlegen. — Ich habe auch nichts gefunden, was darauf hindeutet, dass die Moleculardepression bei den Electrolyten

---

1) Pickering, Verschied. Beitr. Berl. Chem. Ber. 1891—92.

2) Pickering, Berl. Chem. Ber. 1892. p. 1314.

3) Berl. Ber. 1892. p. 1106.

der Verdünnung ein Maximum erreicht, jenseits
arker Verdünnung die Depression „abnorm gering“
gstens erscheint bei Pickering's Beobachtungen
ıs Maximum zwischen m = 0,01 und m = 0,02,
Andeutung eines solchen Wendepunktes in den
Molekulardepression finde.

habe ich andererseits keine „ausserordentliche
n der Moleculardepression der organischen „in-
Körper mit wachsender Verdünnung gefunden,
Traube,[1]) Raoult[2]) und Pickering[3]) der Fall
n durch dies Verhalten die Nichtelectrolyte von
yten weniger scharf geschieden sind. Meine Re-
n für die organischen Körper, soweit sie unter-
genau die entgegengesetzte Tendenz.

ıgenehm ist es, auf die Uebereinstimmung der
Resultate für NaCl mit den nach Abschluss
chtungen von Jones[4]) veröffentlichten hinweisen
eine Uebereinstimmung, die sich selbst bei den
en Lösungen bis auf die Tausendstelgrad erstreckt,
so auffallender erscheint, wenn man bedenkt,
thoden ganz verschieden sind. Schon die Ver-
schiedener Thermometer würde mehr als aus-

keinen plötzlichen Knick hat, müssen wir annehmen, dass diese Beobachtung mehr als $0^0,0015$ zu hoch ist. Es nöthigt sich mir daher der Schluss auf, dass die Methode ein einziges, aber ein durch Wiederholung bestätigtes Resultat geliefert hat, das der Genauigkeit aller übrigen widerspricht. Es ist sehr wahrscheinlich, dass der Fehler die Folge einer kleinen Unreinheit an der Wand der Capillare ist, welche an dieser Stelle die Spannung des Quecksilbermenskus so beeinflusst, dass sie eine kleine Zu- oder Abnahme der Krümmung bewirkt und so zu einem Beobachtungsfehler führt.

Ich beabsichtige, die Beobachtungen fortzusetzen.

---

## *rkung zu der obigen Abhandlung von n. Loomis; von F. Kohlrausch.*

(Hierzu Taf. VI Fig. 9.)

esenheit des Verfassers erlaube ich mir zu der
ieilung seiner Arbeit in den Annalen folgendes zu

friedigung hebt der Verfasser die vollkommene
nmung hervor, welche zwischen seinen eigenen
rium gefundenen Gefrierpunkten und solchen von
gleichzeitig beobachteten besteht. Die seitdem
Fortsetzung der Arbeiten von Hrn. Jones[1]) war
er noch nicht bekannt. In der letzteren werden
eichen anderen Stoffen auch die von Loomis ge-
mtlich behandelt.

setzt sich hier nun die wirklich beachtenswerthe
nmung der Ergebnisse an Chlornatrium nur theil-
nämlich zumeist in den concentrirteren Lösungen,
len grösseren Verdünnungen (< 0,1 normal) die von

menge von einem Liter) dürften sogar alles früher gebrauchte übersteigen.

Da nun wohl ausser Zweifel steht, dass der Gefrierpunkt einer Lösung eine in Wirklichkeit scharf zu definirende Grösse ist, so folgt, dass die Schwierigkeiten des Experimentes hier immer noch unterschätzt werden, dass also entweder die erkannten Hindernisse noch nicht überwunden sind oder dass ausser diesen noch andere vorhanden sind.

Der Gang der beiderseitigen Resultate ist für Schwefelsäure und Zucker in der kleinen Fig. 9 (Taf. VI) dargestellt. Die ausgezogenen Linien gelten für Loomis, die punktirten für Jones. Für Zucker in grosser Verdünnung sind zwei von Jones an verschiedenen Lösungen beobachtete Reihen gezeichnet. Die Abscisse gibt den Gehalt der Lösung, die Ordinate die „moleculare Depression des Gefrierpunktes."

Die Unterschiede der beiderseitigen Gefrierpunkte selbst, welche den Unterschieden der Ordinaten in der Figur entsprechen, erhält man also durch Multiplication der letzteren mit den zugehörigen Werthen der Abscisse. Das gibt z. B.

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| für den Gehalt | 0,01 | 0,02 | 0,04 | 0,06 | 0,08 | 0,10 |
| bei $H_2SO_4$ J − L = | − 0,003 | − 0,005 | − 0,009 | + 0,001 | + 0,003 | + 0,004° |
| bei Zucker J − L = | − 0,005 | − 0,009 | − 0,017 | − 0,016 | − 0,014 | − 0,007° |

Die Unterschiede halten sich bei $H_2SO_4$ in den Tausendsteln und würden höchstens 0,004° erreichen, wenn man einen Grund hätte anzunehmen, dass der eine bei Jones aus dem sonstigen Verlaufe stark heraustretende Werth einem Irrthum unterliege. Bei Zucker aber erreichen die Differenzen fast 0,02° und ich bin, wie Hr. Jones selbst „ausser Stande, dieselben zu begreifen." Aehnlich wie für Zucker ist bei beiden Verfassern der Gang für die anderen gemeinsam untersuchten organischen Körper, Harnstoff und Alkohol, nur dass bei letzterem die anfängliche Krümmung der Curve nach unten in Jones' Beobachtungen sich nicht findet. $MgSO_4$ zeigt ähnliche, nur grössere Unterschiede wie $H_2SO_4$. (Bei $H_3PO_4$ steigen dieselben auf 40 Proc. in den Moleculardepressionen und auf 0,08° in den Gefrierpunkten, können also nicht anders als durch eine chemische Verschiedenheit der Lösungen selbst erklärt werden und fallen ausserhalb der vorliegenden Discussion.)

Eine Erklärung der Unterschiede zu versuchen, wird miss-

Ich will nur unmassgeblich auf einen Punkt hin-
mir, in Uebereinstimmung mit einer Bemerkung von
rici [1]), bei Hrn. Jones sehr grossem Thermometer
Gefäss von 14 cm Länge und $1^1/_2$ cm Weite, also
Quecksilbergehalt von über 200 gr) nicht ganz klar
cheint. Es ist offenbar, dass die grosse Queck-
eines Thermometers, wenn sie auch den Vortheil
Scala bietet, doch für die günstigste Verwendung
Grenze nicht übersteigen und dass besonders die
Gefässes nicht zu gross sein darf. Die erste Be-
ein Thermometer besteht ja darin, dass dasselbe die
der Umgebung *annimmt.* Durch die Glaswandung
Thermometers mussten, bei der von Hrn. Jones
Unterkühlung der Lösung von 1,2°, nach Ein-
Gefrierens gegen 10 g Calorien durchgehen und das
er konnte die Temperatur der Lösung nicht früher
s bis diese Wärmemenge sich in der ganzen nicht
Quecksilbermasse gleichmässig vertheilt hatte. Wie
ierzu nothwendige Zeit ist, lässt sich ohne einen
cht sagen, da die Dicke der Glaswandung nicht be-
Wenn der Verfertiger des Instrumentes im Interesse
keit die Wand nicht sehr dünn herzustellen wagte,

haben wird, entsprechend einer plötzlichen Aenderung des inneren Druckes *um mehr als* $^1/_4$ *Atmosphäre.* Wegen der mit der Druckänderung verbundenen Ausdehnung des Glases könnte dieser Umstand vielleicht zu Erscheinungen der *elastischen Nachwirkung* Veranlassung geben.

Ich will hiermit, bei der Unkenntniss der näheren Umstände bei den Versuchen, natürlich keine Behauptungen ausgesprochen haben; aber vielleicht findet Hr. Jones es doch zweckmässig, eine Aufklärung über die berührten Punkte zu geben.[1]) Aus einer Mittheilung über die, durch eine blosse Neigung des Thermometers leicht genähert festzustellende, Grösse des Einflusses, welchen der Druck auf die Einstellung des Thermometers ausübt, würde man wichtige Schlüsse ziehen können.[2]) Auch über die Temperatur der angewandten Kältemischung, nämlich wie gross dieselbe überhaupt war und wie weit sie constant erhalten wurde, ist eine Mittheilung wohl erwünscht. Hr. Loomis legt Gewicht auf diesen Punkt. Es ist freilich klar, dass die grosse Menge Lösung und die beträchtliche Unterkühlung, falls die Ablesung des Thermometers rasch nach dem Eintritt des Gefrierens erfolgen kann, die diesbezüglichen Bedenken vermindert.

Es erscheint mir ferner wünschenswerth zu wissen, ob die Bemerkung, dass stärkere Lösungen als 0,1 normal mit dem kleineren Thermometer beobachtet worden sind (Zeitschr. f. phys. Chemie 11, p. 110), sich auch auf die späteren Abhandlungen bezieht. Zur Aufklärung der einzelnen grossen Differenzen wäre endlich womöglich das specifische Gewich einiger Lösungen anzugeben.

Ich halte eine nähere Erörterung der Resultate von Hrn. Jones auch deswegen für erspriesslich, weil die eigenthümlichen Krümmungen seiner Curven manches Unerwartete

---

1) Die nachträgliche Bemerkung über Beobachtungen in denselben Lösungen mit verschiedenem Zeitaufwande (Zeitschr. f. phys. Chem. 12. p. 655) erscheint mir nicht ganz ausreichend. Denn wenn einige Zehntausendstel Grad Unterschied vorkamen, so kann ausserdem ein in Betracht kommender Fehler in jeder der beiden Beobachtungen stecken.

2) Die von dem Verfasser gemachten Angaben (p. 654), dass 1 Atm. eine Aenderung um 0,0075° bewirkt, bezieht sich offenbar auf den Eispunkt des Wassers und nicht auf das Volumen des Instrumentes, dessen Aenderunng durch den Druck viel stärker wirken muss.

icht nur die oben gezeichneten, sondern auch die
. für $MgSO_4$, $CdCl_2$, Bernsteinsäure enthalten
sich keineswegs durch Fehler des beobachteten
tes von der Grössenordnung $\pm 0,0002^0$ erklären
schungsfehler von dem zur Erklärung nothwendigen
d wohl um so mehr ausgeschlossen, als sie sich
eiden lassen und die Concentrationen von dem
is zu 6, ja 7 Ziffern angegeben werden. Solche
lem Verlauf des Dissociationszustandes (welche bei
len, bez. aus Beobachtungsfehlern erklärt werden
aber meines Erachtens unerwartete und sehr merk-
sultate.

Arbeiten der Hrn. Loomis und Jones auf dem
Gefrierpunkte nach verschiedenen Seiten jede eine
de Stellung beanspruchen und auch gewiss bean-
ürfen, so ist zu hoffen, dass eine Auseinander-
Verfasser über die möglichen Fehlerquellen die
er Untersuchung erheblich fördern wird.

burg, December 1893.

## 8. *Zur Magnetisirung eiserner Hohl- und Vollcylinder; von H. du Bois.*

(Hierzu Taf. VI Fig. 10.)

---

§ 1. Von Hrn. Grotrian ist kürzlich eine ähnlich betitelte Experimentaluntersuchung veröffentlicht worden. Aus einer Stange ausgeglühten Schweisseisens wurde eine Anzahl Kreiscylinder fast gleicher Dimensionen ($L = 10,96$ cm; $a = 3,31$ cm; $m = 3,31$) angefertigt.[1] Drei davon blieben Vollcylinder, deren Moment sich übereinstimmend merklich proportional dem Spulenstrome erwies; aus Hrn. Grotrian's Fig. 13 ergeben sich folgende Proportionalitätsfactoren:

$$\mathfrak{M} = 2500\,I' = 93,3\,\mathfrak{H}_e, \tag{1}$$

da $\mathfrak{H}_e = 26,9\,I'$ zu setzen ist (l. c. p. 730). Die übrigen Cylinder wurden concentrisch ausgebohrt; es ergaben sich dann folgende bemerkenswerthe Thatsachen:

1. Bei einer Wanddicke von nur noch 0,287 cm sank das Moment des Hohlcylinders bis zu Spulenfeldern von 300 C.G.S. cet. par. kaum unter dasjenige des ursprünglichen Vollcylinders hinab, so dass es sich bis zu 100 C.G.S. um weniger als 1 Proc. von jenem unterschied.

2. Auch bei noch geringeren Wanddicken stimmten die Curven $\mathfrak{M}$ = Funct. ($\mathfrak{H}_e$) anfangs mit derjenigen der Vollcylinder, und daher auch untereinander, merklich überein, bogen sich jedoch um so früher nach grösseren Abscissen zu von jenen hinweg, je dünnwandiger der Hohlcylinder war.

Aus jenen Ergebnissen lässt sich zunächst nachstehender empirischer Satz folgern:

---

1) Grotrian, Wied. Ann. 50. p. 705. 1893. Im Folgenden sind nachstehende Bezeichnungen benutzt: $L$, Cylinderlänge; $a$, äusserer Durchmesser; $d$, Wanddicke; $S = \pi d(a - d)$, Querschnitt; $V = LS$, Volum; $m = L/a$, äusseres Dimensionsverhältniss; $N$, Entmagnetisirungsfactor; $I'$ Spulenstrom (in Ampère ausgedrückt); $\mathfrak{H}_e$, Feldintensität; $\mathfrak{J}$, Magnetisirung; $\mathfrak{M} = V\mathfrak{J}$, magnetisches Moment. Horizontalbalken über den Buchstaben bedeuten Mittelwerthe; die Indices $H$ oder $V$ beziehen sich auf Hohl- bezw. Vollcylinder.

*geringen Sättigungsgraden ist das Moment eines*
*s von gegebenen äusseren Dimensionen in einem be-*
*lde merklich unabhängig von der Wanddicke, und zwar*
*res ganzen möglichen Bereichs. Die mittlere Mag-*
*t daher umgekehrt proportional dem Querschnitt.*
otrian zieht ferner (l. c. p. 737) aus seinen Ver-
ten folgende Schlüsse:
len Beobachtungen ergibt sich dagegen andererseits
stimmung mit den Resultaten von v. Feilitsch[1]),
*licher* Weise bei schwachen magnetisirenden Kräften
r die äusseren Schichten magnetisirt werden. Denn
fallen die Curven in ihrem anfänglichen Verlaufe
ammen, und erst bei stärkeren Strömen finden
weichungen statt.“
Thatsache ist für den Bau von electrischen Ma-
ht ohne Bedeutung. Wenn es sich darum handelt,
hst leichte Maschine herzustellen, dann wird es
len, die Electromagnete hohl herzustellen, wie das
der Thomson-Houston'schen Maschine geschieht.
der Wahl der Weite der Höhlung, die von der
nden Kraft bei normalem Betriebe abhängt, muss
ch dasselbe Magnetfeld wie durch einen massiven

darin hatte ich theoretisch nachgewiesen, dass für dünne Vollcylinder der mittlere Entmagnetisirungsfactor (d. h. die mittlere entmagnetisirende Intensität pro Magnetisirungseinheit) proportional dem Querschnitt, bezw. dem reciproken Quadrat des Dimensionsverhältnisses wird, wofern letzteres etwa den Werth 100 übertrifft. Beobachtungen von Hrn. Ewing (für $300 \geqq \mathfrak{m} \geqq 50$) bestätigten dieses Resultat und ergaben den Zahlenfactor 45.

Aus Curven des Hrn. Tanakadaté wurden ferner vorläufig Werthe von $\overline{N}$ für $50 \geqq \mathfrak{m} \geqq 10$ erhalten und tabellarisch zusammengestellt.[1]) Mittelst dieser Entmagnetisirungsfactoren lassen sich bekanntlich aus der normalen (für endlose Gebilde geltenden) Magnetisirungscurve diejenigen für Körper von endlicher Gestalt durch „Curvenscheerung“ bequem ermitteln. Bei grösseren Werthen von $\overline{N}$ (etwa $\overline{N} > 0{,}1$) weicht, namentlich für sehr weiches Eisen, die Magnetisirungscurve zunächst kaum merklich von einer Geraden, der „Entmagnetisirungslinie“

$$\mathfrak{J} = \frac{1}{\overline{N}} \mathfrak{H}_e \tag{2}$$

ab; es wird daher auch

$$\mathfrak{M} = \frac{V}{\overline{N}} \mathfrak{H}_e \tag{3}$$

oder für Körper von unveränderlichem Querschnitt $S$:

$$\mathfrak{M} = \frac{S}{\overline{N}} L \mathfrak{H}_e \,. \tag{3a}$$

Aus dieser Gleichung lässt sich ein für den vorliegenden Zweck verwendbarer, meines Wissens bisher nicht aufgestellter Satz ohne weiteres folgern:

II. *Falls bei beliebig profilirten cylindrischen oder prismatischen Körpern von gegebener Länge der mittlere Entmagnetisirungsfactor proportional dem Querschnitt ist und keinen allzu geringen Werth aufweist, so wird in einem bestimmten Felde das Moment unabhängig vom Querschnitt sein.*

Bei dünnen Vollcylindern trifft z. B. nach dem Vorigen erstere Voraussetzung zu, sobald $\mathfrak{m} > 100$; dagegen ist aber $\overline{N} < 0{,}0045$, d. h. zu gering, als dass der Einfluss des Materials

1) H. du Bois, Wied. Ann. **46.** p. 498. 1892. Im hiesigen Institute sollen mittelst eines stufenweise dünner abzudrehenden homogenen Vollcylinders von unveränderlicher Länge für $50 \geqq \mathfrak{m} \geqq 5$ einwurfsfreie Werthe für $\overline{N}$ auf experimentellem Wege ermittelt werden.

zu vernachlässigen wäre. Deren magnetisches Moment ist daher nicht völlig unabhängig vom Querschnitt, nimmt aber immerhin nur langsam ab, wenn dieser verringert wird (vergl. § 6).

Da das Volum der Vollcylinder bei Hrn. Grotrian im Mittel nahe 93,3 ccm betrug, folgt ferner aus Gleichung (1) und (3), dass für dieselben zufällig $\overline{N} = 1$ war. Dieser Werth stimmt gut überein mit demjenigen, welchen ich aus meiner oben citirten Tabelle durch graphische Interpolation zwischen $\mathfrak{m} = 0$ und $\mathfrak{m} = 5$ für $\mathfrak{m} = 3{,}31$ ermitteln konnte. Es ergiebt sich ferner in derselben Weise $\overline{N} = 1{,}08$ für $\mathfrak{m} = \pi$, ein Werth, der weiter unten zur Verwendung gelangen soll.

§ 3. Untersuchen wir nun, inwiefern obige Voraussetzungen (Satz II) für zunächst dünnwandig gedachte Hohlcylinder von gegebenen äusseren Dimensionen zutreffen; diese Untersuchung lässt sich ganz analog der von mir (l. c. p. 496) für dünne Vollcylinder mitgetheilten durchführen; weiterer Einzelheiten wegen sei auf diese hingewiesen.

Wir beschränken uns auf geringe Sättigungsgrade; bei einem bestimmten Mittelwerth $\overline{\mathfrak{J}}$ der Magnetisirung denken wir uns, dass die Wandung durch weiteres Ausbohren verdünnt werde; die „magnetische Stärke“ ($\overline{\mathfrak{J}} S$) verringert sich dann proportional dem Querschnitt $S$ des ringförmigen Profils. Machen wir ferner die — zumal bei geringer Wanddicke wohl gerechtfertigte — Voraussetzung, dass die relative „lineare Vertheilung“ der Magnetisirung sich bei der Verdünnung der Wand nicht erheblich ändere; dann wird die „Lineardensität“ der auf den schmalen flachringförmigen Enden und auf den benachbarten Theilen der Mantelflächen vertheilten fictiven Fluida merklich proportional der magnetischen Stärke, d. h. dem Querschnitt. Dasselbe gilt dann für die durch deren Fernwirkung bedingte selbstentmagnetisirende Intensität in jedem Punkte im Innern, also ebenfalls für ihren Mittelwerth, und schliesslich der vorausgesetzten Constanz der Magnetisirung halber auch für den mittleren Entmagnetisirungsfactor. Da letzterer ausserdem recht beträchtliche Werthe erreicht (vgl. Tab. 1), so sind beide Voraussetzungen des Satzes II erfüllt. Es muss demnach das Moment dünnwandiger Hohlcylinder in der That cet. par. unabhängig von ihrem Querschnitt sein, sofern die Sättigung ausgeschlossen ist.

§ 4. Hierdurch wird das anfangs sub 2) erwähnte, von Hrn. Grotrian mit dünnwandigen Hohlcylindern — deren Wanddicke bis zu 9 Proc. des äusseren Durchmessers betrug — erhaltene Resultat erklärlich. Dagegen lässt sich das sub 1) angeführte Ergebniss, dass nämlich das Moment des dickwandigsten der untersuchten Hohlcylinder sogar demjenigen des Vollcylinders merklich gleichzusetzen ist, theoretisch wohl kaum in einwurfsfreier Weise herleiten. Es ist daher als empirisch gegeben zu betrachten und lässt sich wie folgt verwerthen.

Erstens ergiebt sich daraus ohne weiteres, dass das Moment der zwischenliegenden dickwandigen Hohlcylinder, für die $0{,}287 < d < 1{,}655$ cm ist, cet. par. ebenfalls merklich den gleichen Werth aufweisen wird. Hieraus lässt sich dann schliessen, dass der Entmagnetisirungsfactor eines Hohlcylinders über das ganze Bereich der möglichen Wanddicken $(0 < d < a/2)$ mit grosser Annäherung proportional seinem Querschnitt ist.

Unterscheiden wir nun die auf äusserlich gleich dimensionirte Hohl- oder Vollcylinder bezüglichen Grössen durch die Indices $H$ bezw. $V$, so lässt sich mittelst obiger Beziehung der unbekannte Werth von $\overline{N}_H$ aus dem bekannten von $\overline{N}_V$ offenbar durch folgende einfache Gleichung herleiten:

$$\overline{N}_H = \frac{S_H}{S_V}\overline{N}_V. \tag{4}$$

Wenn man die Ausdrücke für $S_H$ und $S_V$ einsetzt, so wird

$$\overline{N}_H = 4\,\overline{N}_V\,\frac{d}{a}\left(1 - \frac{d}{a}\right), \tag{5}$$

oder bei sehr geringer Wanddicke näherungsweise:

$$\overline{N}_H = \frac{4\,d\,\overline{N}_V}{a}. \tag{5a}$$

§ 5. Zur besseren Veranschaulichung der vorhergehenden Entwickelungen habe ich die Curven

$$\mathfrak{M} = \text{funct.}\,(\mathfrak{H}_i)$$

für einen concreten Fall entworfen. Dabei ist eine kürzlich von Hrn. H. Lehmann[1]) mitgetheilte Normalcurve für weiches schwedisches Eisen zu Grunde gelegt; indessen kommt es, wie

1) H. Lehmann, Wied. Ann. 48. p. 406. 1893.

den anfänglichen Stadien der Curven auf die spe-
igenschaften des Materials kaum an. Es wurden
uemerer Rechnung folgende, den oben angegebenen
schen naheliegende, abgerundete Dimensionen ge-

*linder*: $L = 10$ cm; $a = 3{,}18$ cm; daher $\mathfrak{m} = L / a = \pi$
nfang $\pi a = L = 10$ cm; die Werthe von $\overline{N}_H$ wurden
Vanddicken ($d = 0{,}30$, $0{,}20$, $0{,}10$, $0{,}05$ cm) nach
(5) berechnet und in Tab. 1 verzeichnet. Mittels
en dann die entsprechenden vier punktirten Curven
) (Taf. VI) erhalten.
*inder*: Des besseren Vergleiches halber sind in
ı die Entmagnetisirungsfactoren $\overline{N}_V$ für vier dünnere
r angeführt, die bei derselben Länge die gleiche
e Reihe der Querschnitte — und daher der Volume
n, wie die vier Hohlcylinder. Jene Factoren wurden
Dimensionsverhältniss $\mathfrak{m} = L / a_V$ in der in § 2 an-
Weise hergeleitet; die Beziehung $\mathfrak{M} = \text{funct.}(\mathfrak{H}_e)$
ch die voll ausgezogenen Linien der Fig. 10 dargestellt.

Tabelle 1.

Cylinderlänge $L = 10$ cm.

tisirungscurve [1]), wie sich aus der Art der Erzeugung der Curven durch Scheerung leicht folgern lässt. Eine analoge, jedoch hiermit nicht identische Zahlenbeziehung hat Hr. Grotrian (l. c. p. 738) aus seinem Beobachtungsmaterial hergeleitet. Ueberhaupt ist der Charakter des Curvenbildes ganz ähnlich demjenigen der Fig. 13 bei Hrn. Grotrian.

Was zweitens die ausgezogenen Curven für die Vollcylinder betrifft, so weichen diese von vorneherein mehr von der Geraden 1 ab; bei zunehmendem Sättigungsgrade nähern sie sich dagegen, ebensowie die Curven für die Hohlcylinder vom gleichen Querschnitt, je einer und derselben Asymptote parallel der Abscissenaxe, wie es offenbar der Fall sein muss.

In Fig. 10 ist ausserdem für ein bestimmtes Spulenfeld ($\mathfrak{H}_e = 200$ C. G. S.) das Moment der Hohl- und Vollcylinder als Function ihres Querschnitts [2]) dargestellt. Aus der punktirten Curve $\overline{HH}$ geht hervor wie bei den Hohlcylindern das Moment bei zunehmender Wanddicke zuerst rasch — ungefähr proportional dem Querschnitt — ansteigt, bis dieser etwa 1 qcm beträgt, entsprechend der bis dahin herrschenden Sättigung. Nach einer Uebergangsbiegung nimmt dagegen das Moment im Bereiche $2 < S < 7{,}95$ qcm kaum noch merklich zu, wie es dem ungesättigten Zustand nach dem Vorigen entspricht. Die ausgezogene Curve $\overline{VV}$ für Vollcylinder zeigt jene Eigenschaften in weniger ausgeprägtem Maasse (vgl. § 2), entfernt sich aber immerhin noch bedeutend von der strich-punktirten Geraden $\overline{GG}$, welche eine beständige Proportionalität des Moments mit dem Querschnitt darstellen würde.

§ 7. Aus diesem Verhalten der Vollcylinder zu schliessen, dass deren centrale Fasern in vorwiegenderem Maasse magnetisirt werden, wäre offenbar ungerechtfertigt; es handelt sich eben nur um den bekannten Einfluss der Gestalt, welcher bei dickeren Cylindern denjenigen des Materials weit übertrifft.

1) Diese Beziehung ist, wie alle mitgetheilten Entwickelungen, streng genommen nur eine angenäherte; durch Vergleich der Fig. 10 mit der Normalcurve *gg* von Hrn. H. Lehmann (l. c. Fig. 1) lässt sie sich graphisch bestätigen. Die Aenderung der Entmagnetisirungsfactoren bei hohen Sättigungsgraden wurde hier nicht berücksichtigt.

2) Dabei ist dieser an dem besonderen Hülfsabscissenmaassstab bei der Ordinate 16 000 abzulesen.

ig vermag ich nach alledem den diametral entgegen-
chlüssen von Hrn. Grotrian beizupflichten, welche
Verhalten kurzer Hohlcylinder zieht.
lie Eisenrohre dagegen zu geschlossenen Hohlringen
irden und sich dann bei dem üblichen ballistischen
cet. par. keine Proportionalität des Galvanometer-
— und damit der „magnetischen Leitfähigkeit" —
Querschnitt ergäbe, müsste man freilich eine un-
ge Vertheilung der Magnetisirung in einem oder dem
ne annehmen.[1]) Ein solcher Befund dürfte aber
en Stande unserer Erfahrungen, solange das Gegen-
nachgewiesen ist, zum mindesten als unwahrschein-
tet werden, wenigstens so weit es sich um stationäre
e Zustände handelt. Dass bei rasch variirender
ng die äussere Rinde eines massiven Eisenkerns
iche Schirmwirkung auf das Innere ausübt, beruht
auf der Wirkung der inducirten Foucault-Ströme,
ch passende Zertheilung beliebig einschränken lässt.
schliesslich die von Hrn. Grotrian angeführte
schine Thomson-Houston'scher Construction be-
st der Querschnitt ihrer hohlen Electromagnete
reichlich bemessen im Vergleich zum Gesammt-

[redacted]

## 9. ***Ringelectromagnet zur Erzeugung intensiver Felder; von H. du Bois.***

**(Hierzu Taf. VI Fig. 11—18.)**

---

§ 1. *Einleitung.* Für die Experimentalphysik ist das Problem der Erzeugung intensiver magnetischer Felder von erheblichem Interesse; viele Erscheinungen dürften sich überhaupt nur innerhalb der intensivsten Felder erfolgreich weiter untersuchen lassen. Ich erinnere z. B. an das Hall'sche Phänomen und die verwandten Vorgänge, an die magnetoelectrischen Widerstandsänderungen, an die magnetooptischen Erscheinungen, namentlich aber an das ausgedehnte Gebiet des Dia- resp. des Paramagnetismus der Materie im allgemeinen, welches zum Theil noch völlig brach liegt.

Trotzdem ist die Frage der rationellen Construction der dem erwähnten Zwecke dienenden besonderen Electromagnete bisher kaum beachtet worden. Die üblichen Formen derselben sind auf vorwiegend empirischem Wege entstanden; am meisten verbreitet dürfte die bekannte Ruhmkorff'sche Construction sein, deren Anordnung wohl die günstigste und bequemste der bisher angegebenen ist; indessen geht aus den bezüglichen Literaturangaben hervor, dass Felder über 28000—30000 C.G.S. bisher nicht erhalten worden sind. An und für sich schien mir die Möglichkeit der Erzeugung noch intensiverer Felder von vorneherein nicht ausgeschlossen, namentlich mit Rücksicht auf die weiterhin zu erwähnende Theorie Stefan's. Ich habe daher die Construction eines Electromagnets zur Erreichung dieses Zweckes in Angriff genommen und mich dabei durch folgende Erwägungen leiten lassen.[1])

---

1) Die zu erörternden constructiven Grundsätze habe ich auf dem Electrotechnikercongress zu Frankfurt a. M. Sept. 1891 (Ber. Verh. Sect. Sitz. p. 76; the Electrician **27.** p. 634. 1891) kurz angedeutet. Nach meinen Detailzeichnungen wurde darauf unter Leitung des Hrn. Oberingenieur Goerges von der Firma Siemens und Halske ein Electromagnet gebaut; dieselbe hat sich eventuell zur Herstellung weiterer Exemplare bereit erklärt. Der Apparat wurde der physik. Gesellschaft zu Berlin am 17. Juni 1892 vorgeführt und die damit gemachten Erfahrungen ihr am 2. März 1894 mitgetheilt.

*rundsätze für die Construction.* Vor allem kommt es
·zeugung eines möglichst hohen Werthes des In-
ses an, welcher dann durch „Einschnürung" mittelst
ormter Polschuhe concentrirt wird. Der magnetische
, der sich namentlich mit Rücksicht auf den un-
en Luftraum zwischen derartigen Polschuhen nicht
bestimmte Grenze herabmindern lässt, ist daher
möglichst grosse Anzahl „Ampèrewindungen" zu
. Für die Unterbringung der erforderlichen Be-
kann der ganze Umfang des magnetischen Kreises
werden, wobei es auf die Art der Vertheilung der
längs desselben nur wenig ankommt (vgl. in-
).

er vorliegenden Frage kommt es der Natur der
auf das Sättigungsstadium der Magnetisirung an;
n werden die mehr oder weniger bekannten Con-
dingungen für andere electromagnetische Vorrich-
r dementsprechend theilweise zu modificiren sein.
Vorbehalt sind z. B. die Regeln für den Bau der Feld-
ste von Dynamomaschinen auch in unserem Falle
d; auf Oekonomie, Betriebssicherheit, Reparatur-
nd dergl. kann hier weniger Gewicht gelegt werden.

geschlitzten Ring genügt. Ich schreite nun zunächst zur Beschreibung des Electromagnets, und werde darauf einige damit angestellten Versuche besprechen.

§ 3. *Beschreibung des Electromagnets.* Da bei Anwendung geeigneter technischer Hülfsmittel die Herstellung eines schweren Eisenringes weder umständlicher noch kostspieliger ist, als das Zusammenfügen eines Gerüstes aus mehreren Theilen, so wurde erstere Form gewählt. Fig. 11 (Taf. VI) stellt den Electromagnet in $^1/_{15}$ der natürlichen Grösse dar; der Ring ist bei $S$ tangential zum inneren Kreise durchschnitten; an dieser Stelle ist eine horizontale Schlittenführung angebracht, welche den rechten Theil des Ringes gegen den linken mittels einer Kurbel $G$ zu verschieben, mithin den oberen Zwischenraum $Z$ bequem auf eine beliebige Weite einzustellen gestattet.

Um einem Durchbiegen infolge der erheblichen magnetischen Zugkraft vorzubeugen, ist ein Messinghalter $M_1 D M_2$, welcher mittelst der Schraube der jeweiligen lichten Weite des Zwischenraumes angepasst wird, angebracht. Bei Benutzung flacher, durch einen engen Schlitz getrennter Polschuhe erreicht die Zugkraft indessen so hohe Werthe (mehr als 1000 kg-Gewicht), dass nur directe Metallzwischenlagen ihr zu widerstehen im Stande sind; zu diesem Zwecke ist eine Anzahl passend geformter, verschieden dicker Messingplättchen — nach Art eines Gewichtssatzes — dem Electromagnet beigegeben. Das Profil der Schiene $D$ bildet ein gleichseitiges Dreieck; sie kann zugleich als Führung für den üblichen Universalschlitten benutzt werden. Die Bohrungen $L_1$ und $L_2$ in der Richtung der Axe des Feldes gestatten gegebenenfalls magnetooptische Beobachtungen, werden aber für gewöhnlich mittelst der losen Eisenkerne $K_1$ und $K_2$ ausgefüllt.

Der Ring ruht auf zwei Rothgusslagern, welche ihrerseits von einem dreifüssigen Holzgestell $F_1 F_2 F_3$ unterstützt werden; dieses ist in der üblichen Weise mit Rollen $R_1$, $R_2$, $R_3$ und Stellschrauben $E_1$, $E_2$, $E_3$ versehen; das gesammte Bruttogewicht beträgt 270 kg. Der Tisch $TT$ dient zum Aufstellen von Hülfsapparaten; soll die Axe des Feldes vertical gestellt werden, wie es für manche Versuche erwünscht sein kann, so wird er abgenommen. Statt $\overline{BB}$ ist dann $\overline{B'B'}$ als Fussboden zu betrachten, auf den der Ring, etwa unter Zwischenlage

ns, aufgelegt wird; eingestellt wird dann mittels
sstellschrauben $E_1'$ und $E_2'$.[1])
*Die Bewickelung* des Electromagnets ist der zu be-
Stromquelle anzupassen. Im vorliegenden Falle
ein Strom bis zu 50 Amp. unter 108 Volt Potential-
us dem städtischen Leitungsnetz zur Verfügung,
mich bei dem Entwurf der Bewickelung richtete.
rhielt jede, einen Ringsector von 20° umfassende
Windungen und hat in warmem Zustande etwa
Viderstand. Die 12 Spulen bedecken daher 240°,
Umfanges; werden sie hintereinander geschaltet,
die Potentialdifferenz 108 Volt einen Strom von
Dieser entspricht einer „magnetomotorischen Kraft"
Ampèrewindungen oder 136 000 C. G. S.-Einheiten;
letzterer Zahl durch den Umfang $L = 157$ cm
mittlere Intensität des Spulenfeldes von 860 C. G. S.
rden nur 380 C. G. S. zur eigentlichen Inducirung
bei dem benutzten schwedischen, sehr weichen
er Bearbeitung sorgfältig ausgeglühten Eisen[2]) be-
iermit erzeugte Magnetisirungswerth 1600 C. G. S.;
chuss an Intensität (860 − 380 = 480 C. G. S.)
ur Aufhebung der selbstentmagnetisirenden Wir-

90 Proc. desselben erreichte; ballistische Versuche waren daher ganz ausgeschlossen. Wegen der damit verbundenen Gefährdung der Isolation wurde der Strom niemals plötzlich, sondern immer nur allmählich mittels eines „Kohlenausschalters“ unterbrochen, bezw. commutirt.

§ 5. *Untersuchungsmethode.* Zum Electromagnet gehört eine Anzahl „Flachpole“, wie $P_2$ in Fig. 11; werden solche zu beiden Seiten eingeschraubt, so bildet der Apparat — abgesehen von der durch die Schlittenführung $S$ bedingten Unregelmässigkeit — einen radial geschlitzten Ring mit bequem verstellbarer Schlitzweite. Ich habe einige Messungen angestellt, um meine auf diesen Fall bezügliche Theorie (l. c. p. 493) zu controliren, und zwar nach einer ganz anderen Methode, als der von Hrn. H. Lehmann l. c. befolgten.[1])

Zunächst konnte aus der gemessenen Stromstärke $I'$ (in Ampère) die mittlere Intensität des Spulenfeldes berechnet werden; es ist bei Benutzung sämmtlicher 12 Spulen[2]):

$$\mathfrak{H}_e = \frac{4\pi n I'}{10 L} = 19{,}2\, I'.$$

Sodann wurde die totale magnetische Potentialdifferenz $\Delta T_t$ zwischen den mit engen Bohrungen versehenen Flachpolen in folgender Weise bestimmt. Die Oeffnungen wurden mit Deckgläschen verkittet; dann wurde um den unteren Theil der Polschuhe ein wasserdichtes Tuchstück angebracht und in den so gebildeten Trog Wasser gegossen. In letzterem wurde nun die Drehung $\varepsilon$ der Polarisationsebene des Natronlichtes bestimmt; dividirt man diese durch die Verdet'sche Constante des Wassers[3]), so erhält man ohne weiteres $\Delta T_t$. Wird hier-

1) Soweit mir bekannt, liegen bisher folgende Messungen an Electromagneten vor, welche jedoch nach anderen Gesichtspunkten und Methoden angestellt worden sind: Stenger, Wied. Ann. **35.** p. 333. 1888; Leduc, Journ. de Phys. (2) **6.** p. 238. 1887, Lum. électr. **28.** p. 512. 1888; Czermak u. Hausmaninger, Wien. Ber. **98.** 2. Abth. p. 1142. 1889.

2) Es bedeutet im Folgenden: $r_1$, mittlerer Ringradius (= 25 cm); $L$, Umfang ($= 2\pi r_1 = 157$ cm); $r_2$, Radius des Ringquerschnittes (= 5 cm); $d$, Schlitzweite oder Polflächendistanz; $n$, Windungszahl (= 2400); $I'$, Strom (in Ampère); $T$, magnetisches Potential; $\mathfrak{H}$, magnetische Intensität; $\mathfrak{J}$, Magnetisirung; $\nu$, Streuungscoefficient; $\mathfrak{n} = 1/\nu$, Functionszeichen; $\varepsilon$, Drehung der Polarisationsebene; $\omega$, Verdet'sche Constante.

3) Arons, Wied. Ann. **24.** p. 182. 1885. — Die Drehung in den dünnen Deckgläschen ist derjenigen in Wasser cet. par. merklich gleich.

inge, von der directen Spulenwirkung herrührende $_{r} = \mathfrak{H}_e\, d$ subtrahirt, so bleibt die „selbsterzeugte" erenz $\Delta\, T_i$ übrig. In dieser Weise sind die in ımmengestellten Werthe erhalten.

Tabelle 1.

| $\frac{d}{r_2}$ | $\Gamma$ | $\mathfrak{H}_e$ | $\varepsilon$ | $\Delta\, T_t$ | $\Delta\, T_i$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0,226 | 2,7 | 52 | 76′ | 5850 | 5790 |
| | 4,8 | 92 | 104′ | 8030 | 7930 |
| | 7,3 | 140 | 120′ | 9280 | 9130 |
| | 12,5 | 240 | 136′ | 10440 | 10180 |
| | 24,6 | 472 | 158′ | 12160 | 11650 |
| | 35,0 | 671 | 167′ | 12850 | 12120 |
| | 42,2 | 810 | 171′ | 13170 | 12290 |
| 0,400 | 2,9 | 55 | 95′ | 7300 | 7190 |
| | 8,3 | 160 | 154′ | 11850 | 11530 |
| | 15,7 | 300 | 185′ | 14200 | 13600 |
| | 22,2 | 425 | 199′ | 15320 | 14470 |
| | 30,2 | 580 | 216′ | 16600 | 15440 |
| | 41,8 | 800 | 232′ | 17800 | 16200 |

rseits ergiebt die erwähnte Theorie (l. c. Glei- p. 495)

für die beiden untersuchten Schlitzweiten erhalten werden und daraus nach obiger Gleichung (1) die Curven, welche theoretisch $\varDelta\, T_i$ als Function von $\mathfrak{H}_e$ darstellen. Diese sind in Fig. 12 punktirt dargestellt. Ausserdem sind die bis zum Felde $\mathfrak{H}_e = 500$ C.G.S. beobachteten Werthe von $\varDelta\, T_i$ aus Tab. 1 eingetragen und die einzelnen Punkte durch Geraden verbunden.

§. 6. *Vergleich der Versuchsergebnisse mit der Theorie.* Wie aus Fig. 12 hervorgeht, ist die Uebereinstimmung eine befriedigende. Die theoretischen Curven konnten, wie oben bemerkt, nur bis etwa $\overline{\mathfrak{J}} = 1400$ C.G.S. berechnet werden, während die Sättigung bei den Versuchen weiter getrieben wurde; dass die beobachteten Werthe etwas unterhalb der Curven liegen, dürfte seinen Grund in der gewissermaassen negativen Wirkung der engen Bohrungen haben, deren Durchmesser indessen bei den beschriebenen Versuchen ein sehr geringer war im Vergleich zur Schlitzweite (vgl. § 10). Wie ersichtlich fallen die Curven I und II anfänglich zusammen; dies dürfte dadurch zu erklären sein, dass dann der magnetische Luftwiderstand so gross ist im Vergleich zum übrigen Widerstand, dass die ganze magnetomotorische Kraft wesentlich zu seiner Ueberwindung dient; mithin ist für einen gegebenen Werth derselben die Potentialzunahme im Schlitz ihr merklich gleich, unabhängig von der Schlitzweite, sofern diese keine allzu geringe ist. Durch jene Grösse $T_i$ ist das Verhalten des Apparats mit Flachpolen charakterisirt; die mittlere selbsterzeugte Intensität im Interferricum findet man indem man sie durch die Schlitzweite dividirt. Letzterer Vector ist daher nach dem Vorigen etwa bis zur halben Sättigung umgekehrt proportional der Schlitzweite: freilich wird er für unendlich geringe Werthe derselben nicht etwa unendlich gross, weil dann obige Beziehung nicht mehr gilt; vielmehr ist seine obere Grenze der praktisch erreichbare Maximalwerth von $4\pi\overline{\mathfrak{J}}$, d. h. ungefähr 20000 C.G.S. Dem erwähnten Vector ist die Intensität des Spulenfeldes hinzuzufügen, um die gesamte verfügbare Feldintensität zu erhalten.

§ 7. *Untersuchung der Streuung.* Um einen Ueberblick über die Streuung des Electromagnets zu erhalten, war dieser in „zweiter Hauptlage“ 2 m von einer Bussole aufgestellt; ihre Ablenkungen ergaben ein ungefähres Maass für den absoluten

etrag in ihrer Nähe. Letzterer nahm nun erstens mit
weite zu, wie zu erwarten; zweitens stieg er bei
n Magnetisirungsstrom von Null rasch bis zu einem
(für Schlitz I ungefähr 0,1 C.G.S.) an, welches be-
wa 3 Ampère erreicht wurde, und nahm dann all-
bis er bei 45 Ampère nur noch ein Fünftel bis
— je nach der Schlitzweite — jenes Werthes

sem, aus der Theorie des magnetischen Kreises vorher-
2) Verhalten haben, wie ich mich durch besondere
iberzeugte, die beiden „Polspulen" 1 und 2 (Fig. 11)
iegenden Antheil. Sie erfüllen also in der That
zugedachte Aufgabe den Inductionsfluss gewisser-
usammem zu halten und seine sonst verlorenen
Antheile nutzbar zu machen. Dagegen habe ich
und Ausschalten der übrigen Spulen 3—12 ge-
ss diese vorwiegend den Zweck erfüllen Ampère-
d. h. magnetomotorische Kraft, beizusteuern und
Iinsicht sämmtlich merklich gleichwerthig sind.
rösste Antheil des zerstreuten Inductionsflusses wird
lie nähere Umgebung des Schlitzes beschränken.
dung der üblichen „Tellerpole" (wie P. in Fig. 11)

wendung von Kegelstutzpolen der günstigste Kegelwinkel — zwischen der Erzeugenden und der Axe — 54° 44′ beträgt. Da indessen die jenen Rechnungen zu Grunde liegenden Annahmen nur im Falle der absoluten Sättigung, welche in den Polschuhen sicher nicht vollkommen erreicht wird, zulässig sind, habe ich es nicht für überflüssig gehalten zu untersuchen, inwiefern ihre Ergebnisse in Wirklichkeit zutreffen.

Es wurde dazu ein paar Kegelstutzpole immer weiter abgedreht, und bei mehreren, stufenweise abnehmenden Werthen des Kegelwinkels die Feldintensität gemessen. Ich bediente mich dazu der Quincke'schen Steighöhenmethode[1]); es wurde ein U-Rohr benutzt, dessen sehr dünnwandiges „Steigrohr" 2 mm lichte Weite hatte, sodass die abgestutzten Stirnflächen der Polschuhe einander fast bis auf diesen Abstand nahe gerückt werden konnten; das „Reservoirrohr" befand sich in 20 cm Entfernung ausserhalb des Feldes. Das Gefäss war mit etwa $^1/_4$ concentrirter Manganchlorürlösung gefüllt; die Steighöhe betrug bis zu 10 cm; geaicht war der Apparat in einem Felde, welches zuvor mittelst eines der im Anhange (§ 12) zu beschreibenden Etalongläser gemessen worden war; es wurde immer bei einer Zimmertemperatur von 18° beobachtet. Die Kuppe im Steigrohr wurde zwischen die Polflächen herauf gesogen und das ganze Gefäss der Höhe nach so regulirt, dass der Meniscus gerade noch in der Mitte des Feldes hängen blieb.

§ 9. *Maximalwerth der Feldintensität.* Der höchste Werth der Intensität wurde bei einem Kegelwinkel von rund 60° erhalten; da es sich um ein flaches Maximum handelt, kommt es praktisch nur darauf an, dass der Winkel etwa zwischen 57° und 63° liege. Je grösser übrigens der Kegelwinkel, desto mehr wird das Interferrikum und damit die entmagnetisirende Wirkung eingeschränkt, was mittelbar die Feldintensität erhöht; auf diesen Umstand haben übrigens schon Ewing und Low l. c. p. 231 aufmerksam gemacht und die Vermuthung ausgesprochen, dass ein Winkel von 60° günstiger sei als der ideale von 54° 44′, wie ich es experimentell bestätigt fand. Ich habe ferner gefunden, dass es keinen nennenswerthen Vor-

1) Quincke, Wied. Ann. **24.** p. 374. 1885.

die Polschuhe etwa concav auszudrehen; eine convexe
offenbar nur nachtheilig sein; man hält sich daher
an die einfache gerade Kegelform. Was den be-
numerischen Werth der Feldintensität betrifft, so
zwar um mehrere Tausend C.G.S. hinter dem von
rwähnten Theorie vorgeschriebenen zurück, über-
doch die bisher beobachteten Werthe sehr er-
wurden bei Kegelstutzpolen von 60° folgende Werthe

für $a = 5$ mm: 36800 C. G. S.
für $a = 3$ mm: **38000** C. G. S.

den Durchmesser der kleinen abgestutzten Stirn

ohe Intensität des Feldes lässt sich der Natur der
nur auf Kosten seiner Ausdehnung erreichen; für
che dürfte indessen eine Ausdehnung von mehreren
genügen, bezw. müssen eben die Untersuchungs-
ener unabänderlichen Bedingung angepasst werden.
*Schlussfolgerungen.* Verbindet man die Stirnflächen
Stück dünnen Blumendraht, so würde dessen Mag-
den Werth $\mathfrak{J} = 1750$ erreichen; bei der Intensität
entspricht dies einer Induction

Theorie folgen würde, da gewissermaassen eine „innere Streuung" von den Rändern der Oeffnungen nach der Axe zu stattfindet. Die mitgetheilten Thatsachen lassen sich schliesslich in folgender Behauptung zusammen fassen.

*Ein Ringelectromagnet von bequem hantirbarer Grösse mit geraden Kegelstutzpolen von 120° Oeffnung gestattet die Erzeugung eines Feldes von rund 40000 C. G. S. in einer Ausdehnung von mehreren mm.*

Dagegen dürfte es nur mit einem ganz unverhältnissmässigen Aufwand an Mitteln möglich sein, jenen Werth wesentlich zu überschreiten; es folgt das schon aus den theoretischen, wie gesagt der absoluten Sättigung entsprechenden Grenzwerthen, in die nur der Logarithmus der Dicke des Ringes eingeht, während das Gewicht und die Kosten durch die dritte Potenz der Lineardimensionen bestimmt werden.

**Anhang.**

§ 11. *Magnetooptische Constanten Jenenser Gläser.* Nachdem es der Firma Schott und Genossen gelungen eine Reihe verhältnissmässig wohldefinirter und sicher reproducirbarer Gläser darzustellen, bietet es praktisches Interesse deren physikalische Constanten gelegentlich zu bestimmen. Ich gebe daher in Tab. 2 eine Zusammenstellung der Verdet'schen Constanten von 9 dieser Glassorten. Zur Messung wurden dieselben Glasplättchen benutzt, welche früher Hrn. Rubens zur Bestimmung der Absorption im ultrarothen Spectralbereich gedient hatten[1]. Die Drehungen wurden mittelst des im Vorigen beschriebenen Electromagnets für Natronlicht bestimmt und auf Wasser bezogen, sodass sich die Verdet'schen Constanten $\omega$ daraus in absolutem Maasse (Minuten pro Einheitsabnahme des magnetischen Potentials) berechnen liessen.

In Tab. 2 enthält Spalte I die in den gedruckten Verzeichnissen angeführten „Schmelzungsnummern", Spalte II die von Hrn. Rubens a. a. O. angegeben „Fabricationsnummern".

1) H. Rubens, Wied. Ann. **45.** p. 238. 1892; dortselbst ist namentlich auch die Dispersion der ultrarothen Strahlung in Prismen aus den selben Gläsern bestimmt worden. Messungen ihrer Dielectricitätsconstanten sind im hiesigen Institut in Vorbereitung. Die specifischen Wärmen mehrerer Glassorten sind von Hrn. Winkelmann bestimmt worden (Wied. Ann. **49.** p. 401. 1893).

· sind nach aufsteigenden Werthen des — von der gegebenen — Brechungsindex $n_D$ geordnet; wie er- iehmen die Verdet'schen Constanten $\omega_D$ mit zwei n ebenfalls zu. Ueberdies sind in den ersten drei Constanten für Fluorit, Wasser und Schwefelkohlen- eichshalber angeführt.

Tabelle 2.

Natronlicht. Temperatur 18°.

| | Nummer I | Nummer II. | $n_D$ | $\omega_D$ |
|---|---|---|---|---|
| . . . . . . . . . . | — | — | 1,4340 | 0,0091 |
| . . . . . . . . . . | — | — | 1,3331 | 0,0130 |
| lkohlenstoff . . . . . | — | — | 1,6295 | 0,0420 |
| wn . . . . . . . . | — | S. 204 | 1,51013 | 0,0163 |
| Barytsilicatcrown . . | O. 60 | O. 1092 | 1,51660 | 0,0190 |
| isperg. Silicatcrown . | — | O. 1151 | 1,52017 | 0,0234 |
| s Phosphatcrown . . . | S. 40 | S. 179 | 1,56201 | 0,0161 |
| s Barytsilicatcrown . . | O. 211 | O. 1143 | 1,57412 | 0,0220 |
| liches leichtes Flint. . | O. 569 | O. 451 | 1,57522 | 0,0317 |
| s Silicatflint . . . . | O. 102 | O. 469 | 1,64996 | 0,0442 |
| s Silicatflint . . . . | O. 165 | O. 500 | 1,75096 | 0,0608 |
| tes Silicatflint . . . . | S. 57 | S. 163 | 1,89042 | 0,0888 |
| s Bleiborosilicatflint . | — | — | — | 0,078[1]) |

Daher hat die Firma C. Zeiss auf meine Veranlassung schwach keilförmige Etalongläser aus schwerstem Silicatflint (S. 57) hergestellt, bei deren Gebrauch die störenden Reflexbilder im Gesichtsfelde des Analysatorfernrohres neben das Hauptbild geworfen und abgeblendet werden. Wenn das Polarisatordiaphragma, vom Objectiv jenes Fernrohrs aus gesehen, keine zu grosse Oeffnung aufweist, genügt ein Keilwinkel von etwa 15′ bis 30′. Die Etalons werden zweckmässig mit schwarzem Lack (in Fig. 13 kreuzschraffirt) überzogen bis auf ein rechteckiges Fenster[1] von etwa 0,5 × 1,0 cm Oeffnung; dessen eine Hälfte $T$ ist frei und dient zur Transmission des Lichtes; die andere $R$ ist hinten versilbert und kann zur Reflexion benutzt werden. Letzteres Verfahren besitzt bekanntlich die doppelte Empfindlichkeit und lässt sich ausserdem in manchen Fällen bequemer anwenden, wofern Polarisator und Analysator für nahezu senkrecht reflectirtes Licht eingerichtet sind. Ein Etalonglas von etwa 1 mm Dicke eignet sich zur Messung von Feldern der Grössenordnung 1000 C. G. S., für schwächere Felder verwendet man entsprechend dickere Glasplatten.

Berlin, Physik. Inst. der Univ. 15. Januar 1894.

---

1) Innerhalb der Fenster sind dann die, durch die Keilform bedingten Dickenänderungen so gering, dass die gemessene mittlere Drehung cet. par. immer gleich ausfällt.

## r die Beziehung der Aequipotentiallinien d der magnetischen Kraftlinien; von L. Boltzmann.

Sitzungsberichten der mathemathisch-physikalischen Classe . bayer. Akad. d. Wiss. 1893. Bd. XXIII. Heft II.

---

ine Abhandlung im vorigen Octoberhefte dieser an den nachfolgenden Aufsatz unmittelbar anknüpft, einzige Publication über die Beziehung von Strom- l Magnetkraftlinien ist, so ersuchte ich um dessen n dieser Stelle.

In vier Abhandlungen [2]) hat Hr. Prof. v. Lommel erst interessante Methode angegeben, die Aequi- nien in durchströmten Platten sichtbar zu machen s Wissens auch zum ersten Male die wichtige Frage Beziehung zu den Magnetkraftlinien angeregt. Dass en Curvenscharen im Allgemeinen einen ähnlichen ehmen, zeigt Hr. v. Lommel in folgender Weise: ipotentiallinien oder in durchströmten Körpern die

Stromfäden, über deren Richtung man im Allgemeinen nichts weiss, beitragen, so werden die resultirenden Magnetkraftlinien im Allgemeinen aus den Aequipotentialflächen heraustreten können. Nach Maxwell's Theorie wird freilich der magnetische Zustand in jedem Punkte nur durch die Zustände der unmittelbaren Umgebung bedingt; man könnte daher meinen, die Magnetkraftlinien müssten an jeder Stelle durch die unmittelbar benachbarten Stromfäden allein schon bestimmt sein. Allein das wäre ein Irrthum, da durch die unmittelbar benachbarten Stromfäden bloss eine Differentialgleichung für die Magnetkraft bestimmt ist, diese selbst aber noch von Grenzbedingungen abhängt, die für Magnetkraftlinien und Aequipotentialflächen ganz verschiedene sind.

Betrachten wir zuerst einen Punkt einer durchströmten Fläche: Die $xy$-Ebene sei Tangentialebene derselben im betrachteten Punkte, die $x$-Richtung sei die Stromrichtung. Für die Componenten $\alpha$, $\beta$, $\gamma$ der magnetischen Induction, welche in unmagnetisirbaren Substanzen mit denen der magnetischen Kraft zusammenfallen, haben wir dann:

$$4\pi u = \frac{d\gamma}{dy} - \frac{d\beta}{dz}, \quad 4\pi v = \frac{d\alpha}{dz} - \frac{d\gamma}{dx}, \quad 4\pi w = \frac{d\beta}{dx} - \frac{d\alpha}{dy}.$$

$u$ ist die Stromdichte, $v$ und $w$ verschwinden. Da $\alpha$, $\beta$ und $\gamma$, wenn die Platte dünn ist, in der $z$-Richtung viel rascher als in den darauf senkrechten variiren, so erhalten wir:

$$\beta_0 - \beta_1 = 4\pi \int u\, dz, \quad \alpha_0 = \alpha_1$$

wozu noch kommt

$$\gamma_0 = \gamma_1,$$

was aus der Gleichung

$$\frac{d(\mu\alpha)}{dx} + \frac{d(\mu\beta)}{dy} + \frac{d(\mu\gamma)}{dz} = 0$$

folgt, wo $\mu$ die constant angenommene Magnetisirungszahl ist. Der Index Null bezieht sich dabei auf die eine, der Index 1 auf die andere Plattenseite. Bei jeder von Electricität durchströmten Fläche ist daher die Differenz der magnetischen Kraft auf der einen und anderen Seite endlich und senkrecht auf der Strömungsrichtung. Hätte man daher einen Nordpol auf der einen und einen gleich starken Südpol auf der anderen Seite fest verbunden, so dass sie miteinander längs der Fläche

wären, so würde die gesammte auf beide zusammen-
Kraft $D$ überall senkrecht auf den Stromlinien sein.
n hierzu noch die Kraft $S$, welche 2 gleich starke,
undene und gleich gelegene Nordpole erfahren wür-
hält man die Kraft $M = D + S$, welche ein doppelt
nur auf der einen Seite befindlicher Pol erfährt.
e Kraft ist daher immer senkrecht zu den Strom-
nn die Kraft $S$ es ist. Es folgt dies auch ohne
daraus, dass zu $D$ nur die den Polen unmittelbar
en Stromtheile beitragen, welche man als parallel
ene strömend betrachten kann. $S$ könnte auch be-
erden als die Kraft, welche an der betreffenden
einen mitten in der Platte befindlichen Nordpol von
Stärke wirkt. Ist die Platte eben, so ist $S$ immer
auf der Platte, daher auch auf den Stromlinien und
n auf der Oberfläche die Kraftlinien, d. h. die Linien,
erall die Richtung der zur Platte parallelen Com-
er magnetischen Kraft angeben, mit den Aequi-
ien zusammen. Natürlich stören auch Zuleitungs-
ht, die in derselben Ebene liegen.

an in einer Ebene einen Magnetpol und im Raume
mente, die vollkommen symmetrisch bezüglich dieser

wo sich die Electroden nicht am Rande befinden, so könnte man 2 gleich beschaffene bezüglich der Plattenebene symmetrische Electrodendrähte benutzen. Aus dem Gesagten folgt weiter: Wenn eine durchströmte Fläche oder ein Körper eine Symmetrieebene haben, bezüglich deren auch die Stromlinien symmetrisch sind, so muss dieselbe im Körper Stromfläche sein und die magnetischen Kraftlinien müssen darauf senkrecht stehen. Die Thatsache, dass die Kraft, die auf einen Magnetpol wirkt, der sich mitten im Innern eines durchströmten ebenen Bleches befindet, immer senkrecht auf dem Bleche steht, ist hiervon eigentlich nur ein specieller Fall. Ein anderer bezieht sich auf eine Rotationsfläche, in der die Stromlinien Meridiancurven sind, oder einen Rotationskörper, in dem die Stromflächen Rotationsflächen von gleicher Axe sind; die magnetischen Kraftlinien sind dann Parallelkreise.

Die Zahl der allgemeinen Bedingungen, unter denen die magnetischen Kraftlinien senkrecht zu den Stromlinien sind, liesse sich sicher noch vermehren; doch zeigt schon das gesagte, dass, falls die gesammte Strömung in einer Ebene vor sich geht, die Magnetkraftlinien mit den Aequipotentiallinien zusammenfallen und zwar liefert es hierfür meines Wissens den ersten strengen Beweis. Für gekrümmte Flächen und räumlich ausgedehnte Körper aber wird dies im Allgemeinen nicht zutreffen, so in dem in der 2. Abhandlung Hrn. von Lommel's durch Fig. 2 [1]), sowie in den in der 4. Abhandlung durch Fig. 2 und 3 [2]) dargestellten Fällen.

Ein Satz von solcher Allgemeinheit, wie ihn Hr. v. Lommel auf der ersten Seite seiner zweiten Abhandlung [3]) ausspricht, wo das Zusammenfallen der Magnetkraftlinien und Aequipotentialkraftlinien für die Oberfläche beliebiger durchströmter Körper behauptet wird (daher auch für beliebige krumme durchströmte Flächen, die ja immer als Grenzfälle sehr dünner Körper betrachtet werden können), ist daher unrichtig.

Da gegen meine in den Sitzungsberichten der bayerischen Akademie gebrachten Beispiele der Einwand erhoben wurde, es werde daselbst die Abweichung der Aequipotentiallinien von den Magnetkraftlinien durch ein fremdes Magnetfeld verursacht,

1) Lommel, Wied. Ann. **49.** p. 544. 1893.
2) Lommel, Wied. Ann. **50.** p. 322. 1893.
3) Lommel, Wied. Ann. **49.** p. 539. 1893.

ıier ein anderes Beispiel wählen, bei welchem dieser
ınzlich ausgeschlossen scheint.

ein sehr dünnes, homogenes, durchaus gleich dickes
ben, das die Gestalt einer Halbkugelfläche vom
und Radius Eins hat. Die beiden Hälften des
reises, der die Halbkugelfläche begrenzt, mögen
$DGE$ heissen; $D$ und $E$ (zwei vis-à-vis liegende
ugel) mögen die Electroden sein; $F$ und $G$ sind
' den entsprechenden Halbkreisen gewählt. $OD$ sei
$x$-Axe, in der Halbebene $DFE$ liege die positive
gegen die Halbkugel gewendet die positive $z$-Axe.
ı uns in $F$ einen Magnetpol von der Stärke Eins
die Kraft $FP$, welche die ganze in der Halbkugel
ıende Strömung von der Gesammtintensität $i$ darauf
:htung tangential zum Halbkreise $DFE$ ausübt.
wird sich leicht selbst die Figur machen.

ɪzeichnen den Winkel $DOF$ mit $A$ und verbinden
och mit einem grössten Halbkreise $DJE$, dessen
der Ebene $DFE$ den beliebigen Winkel $B$ bildet.
$J$ ist ebenfalls beliebig auf $DJE$ gewählt und
Winkel $DOJ = C$ bestimmt. Wächst $C$ um $dC$,
wir das Bogenelement $JK = dC$; wächst auch

folgt $r^2 \sin^2(r, JK) = (1 - ac - \alpha b \gamma)^2 + \alpha^2 \beta^2$. Ferner sind die mit $r \sin(r, JK)$ multiplicirten Richtungscosinus von $n$ gleich $\alpha \beta c$, $\beta - a \beta c$, $abc - b + \alpha \gamma$ und daher

$$r \sin(r, JK) \cos(n, FP) = \beta(a - c).$$

Einer meiner Hörer, Hr. stud. math. Leonhard Fleischmann, bewies diese Relation auch synthetisch, indem er das Volumen des Tetraëders $OJHF$ einmal mit $JHF$ als Basis, dann mit $OHF$ als Basis berechnete; $H$ ist der Schnittpunkt von $JK$ und $OD$.

Die Componente der Gesammtkraft der Strömung auf den Magnetpol in der Richtung $FP$ ist daher

$$Q = \frac{i}{\pi 2^{3/2}} \int_0^\pi d\,C \int_0^\pi d\,B \frac{\beta(a - c)}{(1 - ac - \alpha b \gamma)^{3/2}}.$$

Die Ausführung der Integration nach $B$ liefert

$$Q = \frac{i}{\alpha \pi \sqrt{2}} \int_0^\pi \frac{d\,C(a-c)}{\gamma} \left( \frac{1}{\sqrt{1 - ac - \alpha\gamma}} - \frac{1}{\sqrt{1 - ac + \alpha\gamma}} \right).$$

Wären die Electroden nicht Punkte, sondern Parallelkreise, deren Centra auf der Geraden $DE$ liegen, so wäre

$$Q = \frac{i}{\pi \alpha \sqrt{2}} \int_\varepsilon^{\pi - \vartheta} \frac{a - c}{\gamma} d\,C \left( \frac{1}{\sqrt{1 - ac - \alpha\gamma}} - \frac{1}{\sqrt{1 - ac + \alpha\gamma}} \right).$$

Die Integration ist in zwei Theile von $\varepsilon$ bis $A$ und dann von $A$ bis $\pi - \vartheta$ zu theilen und liefert:

$$Q = \frac{i}{2\pi} \left[ \frac{l\,\mathrm{tg}\left(\frac{\pi}{4} - \frac{\vartheta}{4}\right) - l\,\mathrm{tg}\left(\frac{\pi}{4} - \frac{A}{4}\right)}{\sin \frac{A}{2}} + \frac{l\,\mathrm{tg}\frac{A}{4} - l\,\mathrm{tg}\left(\frac{\pi}{4} - \frac{\varepsilon}{4}\right)}{\cos \frac{A}{2}} \right].$$

$l\,\mathrm{tg}$ bedeutet den natürlichen Logarithmus der trigonometrischen Tangente. Dieser Ausdruck ist im allgemeinen nicht Null; daher stehen die Magnetkraftlinien im allgemeinen nicht senkrecht auf dem Rande der Halbkugelfläche und können daher auch nicht mit den Aequipotentiallinien zusammenfallen.

Die Definition der Aequipotentiallinien ist dabei folgende:

anometerdrähten setze man den einen an einem
unkt der Oberfläche eines leitenden durchströmten
; der Inbegriff aller Punkte, wo der 2. aufzu-
lamit das Galvanometer stromlos bleibt, ist eine
allinie.

züglich der, wie alle auf einer neuen Idee beruhenden
en zweier Phänomene, äusserst interessanten Ver-
des Hallphänomens, welche Hr. v. Lommel in
ndlung gibt, möchte ich folgendes bemerken: So
die Stromrichtung der positiven Electricität ins
, können wir auch auf die der negativen unser
richten; dann würden in der Fig. 3 von Hrn.
's 1. Abhandlung p. 374[1]) die den Pfeilen bei
ntgegengetzten die Stromrichtung der negativen
andeuten; auch in den Ampère'schen Strömen
ldes würden wir die Stromrichtung der negativen
durch einen dem gekrümmten Pfeile entgegen-
szudrücken haben. Die Molekularströme der Platte
n resultirenden Strom geben, in dem die negative
wieder den gefiederten Pfeilen entgegengesetzt
Molecularströme sind also wie bei Hrn. v. Lommel
m Primärstrom entgegen, längs *cd* aber gleich-

positive und negative Electricität als nicht gleichberechtigt betrachtet, entgehen, dann aber für den Hallstrom den entgegengesetzten Sinn finden, je nachdem man die positive oder die negative Electricität als die allein existirende betrachtet.

§ 3. Aus der Erfahrung und Theorie übereinstimmend folgt (vgl. meine Theorie des Hallphänomens, Sitzungsber. der Wien Akad. Bd. 94 S. 644, 1886, unmittelbar nach Gleichung 12), dass die electromotorische Kraft des Hallstroms $\varepsilon = CMJ/d$ ist, wo $C$ eine Constante des Materials, $J$ die Stärke des Primärstroms, $M$ die Intensität des Magnetfeldes und $d$ die Plattendicke ist. Diese electromotorische Kraft ist die Potentialdifferenz, welche an 2 vor Wirkung des Magnets äquipotentialen Stellen des Plattenrandes durch das Magnetfeld erzeugt wird, wenn diese durch keinen Nebenschluss (Hallleitung) verbunden sind; also auch wenn dieser Nebenschluss zwar vorhanden, aber darein eine electromotorische Kraft $-\varepsilon$ eingefügt wäre. Wird diese dann entfernt, so tritt in der Hallleitung genau dieselbe Stromintensität $i$ auf, in der Platte aber zum Primärstrom hinzu, welche allein aufträte, wenn der Primärstrom ganz hinweggenommen würde und bloss in der Hallleitung die electromotorische Kraft $+\varepsilon$ thätig wäre. Ist also $r$ der Widerstand der Galvanometerleitung zwischen den beiden Punkten, wo sie die Platte berührt, $R$ der Widerstand der Platte zwischen denselben Punkten, so ist:

$$i = \frac{\varepsilon}{r + R}.$$

Dies ist richtig, ob $r$ gross oder klein gegen R ist, was auch schon experimentell bestätigt wurde.[1]) Nur wenn gleichzeitig $r$ nicht gross gegen $R$, und $C$ sehr gross wäre, könnten Abweichungen eintreten; es würde dann die Intensität des Hallstroms nicht klein gegen die des primären und daher durch den ersteren selbt wieder ein Hallstrom 2. Ordnung erzeugt, der dem Primärstrom entgegenwirken würde. Dass zum Gelingen des Hallversuches die Bedingung erfordert würde,

1) Vgl. Ettingshausen u. Nernst, über das Hall'sche Phänomen Sitzungsber. d. Wien. Akad. **94.** p. 579. 1886.

gegen $R$ sei, scheint mir ein Missverständniss
...lches offenbar durch den Umstand hervorgerufen
bei Gold, wo $C$ klein ist, $r$ nicht allzugross gegen
da ja dieses dem Widerstande der Batterie, jenes
Widerstand vergleichbar ist und der günstigste
...ntlich immer eintritt, wenn diese beiden Wider-
... allzu verschieden sind oder, wenn man diese
...ht gelten lassen will, da der Halleffekt nur der
...latte und der Dichte des Primärstroms proportional
aber nur bei dünnen Platten genügend gross ge-
...en kann. Desshab wurden aus einem so gut
...teriale wie Gold äusserst dünne Platten gewählt.
...t der Erfahrung, wenn H. v. Lommel die electro-
...Kraft des Hallstroms proportional $JM$ und ver-
...rtional $d$ findet; dass er sie aber auch verkehrt
dem Galvanometerwiderstand dagegen die Klemm-
...er Galvanometerleitung von $r$ unabhängig findet,
ein Räthsel.

...Bezüglich der Ableitung der Strömung in der
H. v. Lommel bemerke ich nur, dass mir erstens
dass die 2 Kugelsysteme, die sich rechtwinklig
...len, wirklich als Aequipotentiale und dazu ge-

## 11. *Die Abnahme der Schwere mit der Höhe, bestimmt durch Wägungen; von Franz Richarz und Otto Krigar-Menzel.*

(Vorläufige Mittheilung.)

(Aus den Sitzungsberichten der Königl. preuss. Akademie der Wissenschaften zu Berlin vom 23. März 1893; mitgetheilt von den Hrn. Verf.)

---

Durch die Beendigung einer ersten Reihe von Wägungen, aus denen sich die Abnahme der Schwere mit der Höhe ergiebt, ist ein Theil der Bestimmung der Gravitationsconstante und der mittleren Dichtigkeit der Erde zum Abschlusse gelangt, für welche die Königliche Akademie die Mittel bewilligte.

Ueber die Methode, welche bei den definitiven Versuchen, übrigens in wesentlich veränderter Form, zur Ausführung gelangte, hat Hr. v. Helmholtz der Akademie am 18. Dec. 1884 eine kurze Mittheilung vorgelegt.[1] Ihr Princip ist kurz das folgende. An jede der beiden Schalen einer gewöhnlichen Waage ist vermöge einer Stange von rund 2 m Länge eine andere Schale angehängt. Zunächst sei diese „Doppelwaage" frei aufgestellt. Die Beschleunigung durch die Schwere hat am Orte der oberen Waagschalen einen kleineren Werth, als am Orte der unteren. In idealer Ausführung der Methode werden zwei Wägungen gemacht; bei der ersten befinden sich die beiden nahezu gleichen Massen auf den Waagschalen links oben, bez. rechts unten; bei der zweiten Wägung ist die Masse links von oben nach unten, die rechts von unten nach oben gebracht worden. Bei der zweiten Wägung ist also gegenüber der ersten die Masse links schwerer, die Masse rechts leichter geworden, und die Differenz der beiden Aequilibrirungen ergiebt daher die doppelte Abnahme des Gewichtes mit der Höhe.

Ist die „Doppelwaage" nicht frei aufgestellt, sondern befindet sich zwischen ihren oberen und unteren Schalen eine schwere Masse, etwa ein Bleiklotz, so superponiren sich dessen Gravitationswirkung und die Schwere. Am Orte der oberen

---

1) A. König u. F. Richarz, Sitzungsber. der Berl. Akad. 1884. p. 1202.

en wirken Schwere und Attraction des Bleiklotzes
· Richtung, am Orte der unteren Waagschalen in
setzter. Zwei ideale Wägungen, mit denselben
der zu äquilibrirenden Massen wie oben, ergeben
Berücksichtigung der aus den vorhergehenden Ver-
kannten Abnahme der Schwere mit der Höhe die
Attraction des Bleiklotzes.

löglichkeit einer Ausführung dieses Planes hing in
ie von der Beschaffung der erforderlichen Metall-
Das königl. preuss. Kriegsministerium erklärte sich
nkommendster Weise bereit, das gewünschte Blei-
on etwa 100 000 kg aus den Beständen der Geschütz-
n Spandau zur unentgeltlichen Benutzung zu über-
s erschien wünschenswerth, einen weiten Transport
ssen Masse zu vermeiden; nach Rücksprache mit
chen Fortification wurde daher eine der erdgedeckten
n in der Citadelle von Spandau als geeignetes Arbeits-
ewählt und vom königlichen Kriegsministerium für
che bereitwilligst überwiesen. Den genannten Be-
wie auch besonders der königlichen Commandantur
, sind wir für ihr förderliches Entgegenkommen bei
d im weiteren Verlaufe unserer Untersuchung zu

wurde im Februar 1892 noch ein zweiter gleicher Verschlag in einem Abstande von 3—4 m vor dem ersten angebracht. So gelang es, die jährliche Schwankung in die Grenzen + 5° und + 12° C. einzuschliessen. Sehr unangenehm war anfänglich die grosse Feuchtigkeit; eiserne Theile des Mechanismus zur automatischen Vertauschung der Gewichte rosteten, Holztheile verzogen sich, und immer wieder versagte der Mechanismus seinen Dienst. Wir haben die Feuchtigkeit wirksam und sauber erst dadurch beseitigen können, dass die ganze Innenseite des Beobachtungslocales mit verlötheten Blechplatten bekleidet wurde; zwei Bleipfannen mit Schwefelsäure, jede von etwa 2 qm Oberfläche, genügten dann, die relative Feuchtigkeit zwischen 50 und 80 Proc. zu halten. Um die Waage gegen die Körperwärme des Beobachters zu schützen, ist der Platz des letzteren durch eine doppelte Zinkwand mit Thür von dem übrigen Theile des Arbeitsraumes getrennt. Ferner ist die Waage noch eingeschlossen in einen Kasten mit doppelten Zinkblechwänden, welcher auf dem cementirten, mit Blech bedeckten Fussboden aufsteht und ungefähr 3 m breit, lang und hoch ist. Derselbe umschliesst auch den aus der Erde hervorragenden oberen Theil des Fundamentes für den Bleiklotz, sowie den ganzen Raum, welchen dieser einnimmt; die Gewichte bleiben bei der Vertauschung stets innerhalb des Zinkkastens; die Stangen, Schnüre etc. der automatischen Vertauschung gehen durch die eine Seite dieses Zinkkastens und durch die oben erwähnte Zwischenwand zum Platze des Beobachters.

Die zur Beleuchtung dienenden Lampen stehen auf einer Console an der Aussenseite des einen Bretterverschlages und senden ihr Licht durch ein doppeltes Glasfenster in das Innere des Arbeitsraumes.

Damit die Waage und der Vertauschungsmechanismus für die Gewichte durch eine mögliche Senkung des Fundamentes unter der Last des Bleiklotzes nicht in Mitleidenschaft gezogen werden, sind dieselben auf einem besonderen Gerüst aufgestellt, welches seine Stützpunkte theils in den Wänden des Gewölbes, theils in seitlichen besonderen Pfeilern findet. Die eigentliche Waage mit dem oberen Schalenpaar ist in einen hölzernen Kasten mit Glasfenstern eingeschlossnn. Unterhalb jeder Schale

den dieses Kastens durchbohrt, durch diese Löcher
: beiden Verbindungsstangen des oberen und unteren
ares herab. An diesen Verbindungsstangen, welche
ren einzelnen, durch Gelenke verbundenen Stücken
schwebt das untere Schalenpaar in einem Kanale,
n Fundament des Bleiklotzes ausgespart ist und
ontal, senkrecht zur Richtung des Waagebalkens
ganze Länge des Fundamentes erstreckt. Nach
dieser Kanal durch Eisenplatten gedeckt, die mit
n Theile des Fundamentes eine ebene Fläche bilden.
dungsstangen der oberen und unteren Schalenpaare
ützt durch zwei Messingröhren von etwa 3 cm
er, die oben in den Boden des Waagekastens, unten
rnen Deckplatten des Kanals eingefügt sind. Der
em Platze des Beobachters zugekehrte Theil dieses
Fundamente dient zur automatischen Zuführung der
zu den unteren Waagschaalen; in den hinteren Theil
s sind ein Thermometer und ein Haarhygrometer
Solche befinden sich auch im oberen Waagekasten
r Nähe der oberen Schalen; die Thermometer werden
Oeffnung des Zinkkastens abgelesen; für die Ab-
· Hygrometer müssen kleine Thüren in demselben

nicht übertragen und in ihm Verschiebungen hervorbringen können. Diese Isolirung hat, nachdem ihre Nothwendigkeit erkannt war, sich theilweise noch nachträglich herstellen lassen.

Waage und Vertauschungsmechanismus sind hergestellt vom Mechaniker Hrn. Paul Stückrath.

### II. Die Waage.

Für die Construction der Waage selbst mussten die Ansprüche maassgebend sein, welche an dieselbe zu stellen waren. Als Gewichte sollten Kilogrammstücke dienen. Die Gewichtsdifferenzen, welche wir messen wollten, betrugen dann ganze Milligramme. Daher verlangten wir, dass der wahrscheinliche Fehler eines Wägungssatzes, d. h. *einer* Bestimmung jener Gewichtsdifferenz, $\pm$ 0,01 mg nicht übersteigen solle. Die grössten Fehlerquellen sind in der Nothwendigkeit begründet, dass während eines Wägungssatzes die Gewichte mehrere Male zu vertauschen sind und daher die Waage arretirt werden muss.

Dies ist schädlich erstens dadurch, dass bei jeder Arretirung und erneuten Belastung sich die Durchbiegung des Waagebalkens und die Zusammendrückung der Schneiden von neuem herstellen muss, was infolge der elastischen Nachwirkung keineswegs momentan geschieht. Je solider der Waagebalken und die Schneiden gearbeitet sind, um so weniger störend werden solche elastische Nachwirkungen auftreten können. Aus den sehr starken Nachwirkungserscheinungen, welche sich an unserer Waage zeigen, ist zu schliessen, dass sie nicht massiv genug gearbeitet ist. Wir haben nachträglich eine Versteifung an dem Waagebalken anbringen lassen, aber jene Erscheinungen blieben immer noch sehr stark. Jedoch zeigte eine sehr sorgfältige Untersuchung derselben, dass sie bei einer gewissen, stets gleichen Behandlung der Waage auch in derselben Weise auftreten. Wenn man daher immer in der ausprobirten, genau gleichen Weise bei Belastung und Ablesung der Waage verfährt, so fasst man die veränderliche Nachwirkung immer in derselben Phase ab, und ihr Einfluss fällt im Resultate heraus, da es sich in diesem stets nur um Gewichtsdifferenzen handelt.

Eine zweite durch das wiederholte Arretiren und Lösen der Waage bedingte Fehlerquelle ist die folgende. Befindet sich der Schwerpunkt eines Gehänges sammt seiner Belastung

n vor dem Absetzen auf die betreffende Endschneide
rch diese gelegten Verticalebene, so wird das Ge-
h dem Lösen sich so weit neigen, bis jenes der
Da nun die Schneide keine mathematische Linie ist,
her als Cylinderfläche betrachtet werden kann, so
die Pfanne bei jener Neigung des Gehänges auf der
de; die Berührungslinie rückt nach aussen oder innen
Hebelarm wird ein anderer. Wir wollen nun ein
illiontel der Belastung noch mit Sicherheit messen;
auch die Länge des Hebelarmes bis auf diesen
stets dieselbe sein. Die Länge unseres Waage-
on Endschneide zu Endschneide beträgt 234 mm;
gen des Hebelarmes um etwa ein milliontel Milli-
ssen mithin ausgeschlossen werden. Hiernach über-
, dass durch jenes Wälzen der Pfanne auf der
de grosse Fehler verursacht werden müssen. Hr.
h hat diese Fehlerquelle durch eine sinnreiche Vor-
eseitigt, welche die „Centrirung" genannt werden soll.
ip ist dieses. Das Gehänge besteht aus zwei ge-
Theilen, einem oberen (*o*) und einem unteren (*u*), deren
sich ein starres System bildet und welche unter-
durch ein Cardani'sches Gelenk verbunden sind.

dabei wird zuerst $M$ vertical in die Höhe gehoben. Gehänge mit Schale, die noch frei geblieben sind, pendeln dann um die Stellung, bei welcher ihr Schwerpunkt unter dem Drehpunkte $p$ liegt, und werden bei weiterem Arretiren in dieser Gleichgewichtslage festgehalten, sodass die Stellung Fig. 3 resultirt. Bei nochmaligem Lösen wird zunächst die Masse $M$ vertical abwärts auf die Schale gesetzt; dann entspricht die Stellung wieder der Fig. 1, nur dass sich der Schwerpunkt der Masse $M$ jetzt sehr viel näher an der durch den Drehpunkt $p$ gehenden Verticalen befindet. Eine Wiederholung des

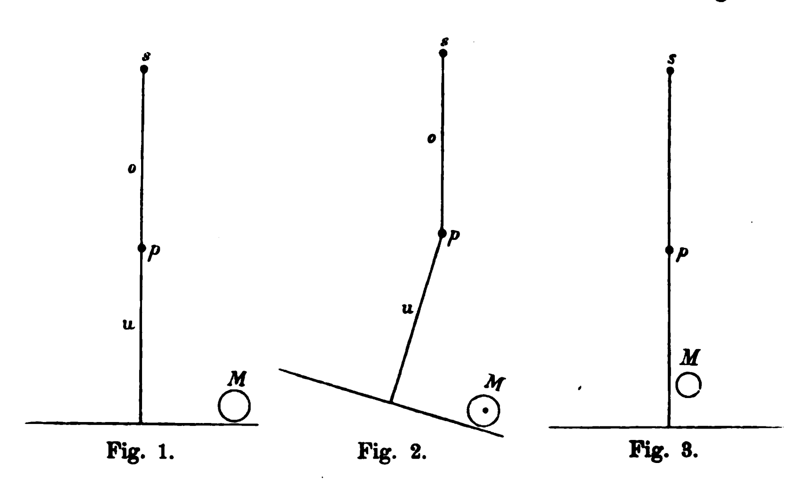


Fig. 1. Fig. 2. Fig. 3.

Verfahrens gibt eine abermalige Annäherung von $M$ an die Verticale. Diese „Centrirung“ geschieht um so schneller, je grösser die Masse $M$ gegenüber der Masse von Gehänge und Schale ist. Zweimaliges Lösen und Arretiren des unteren Theiles der Gehänge „centrirte“ bei unseren Verhältnissen die Masse $M$ so weit, dass der oben auseinandergesetzte Fehler unmerkbar klein wurde.

Drittens wirkt die Nothwendigkeit des Arretirens der Wage in folgender Weise schädlich. Die Schneiden sind keine mathematischen Linien; sie sind auch trotz sorgfältigsten Schleifens keine geometrisch regelmässigen Cylinderflächen, und ebensowenig sind die Pfannen Ebenen. Die Punkte einer Schneide, in welchen dieselbe von der Pfanne berührt wird, sind daher nur dann dieselben, wenn auch genau dieselbe

Pfanne ihr gegenüber steht. Mit den Berührungs-
er Schneiden wechselt aber auch zugleich die Länge
armes. Die Gleichheit der Berührungspunkte von
und Pfannen bei mehrmaligem Lösen kann daher
nden sein, wenn das Lager der Mittelpfanne unver-
st ist, und wenn die Arretirung den Balken und die
stets in derselben Weise auf und abführt. Die
muss daher möglichst solide gearbeitet sein, damit
belastetem Zustande möglichst wenig durchbiege;
ferner Zwangsführung derselben verlangt werden.
ch entsprach die Construction unserer Waage diesem
keineswegs; die Arretirung fiel durch ihr eigenes
bewegte sich also ganz lose in ihrer Führung. Nach-
t die Führung soweit fester gemacht worden, als es
diess war nur ein Nothbehelf; von Zeit zu Zeit
Arretirung immer wieder von neuem schlotterig.
ieser Fehlerquelle hängt auch die Frage zusammen,
retirungsmechanismus von Balken und Gehänge vor-
in zwei Theilen getrennt, oder in einem Stück starr
wird. Wir haben mit beiden Systemen gearbeitet
en keine Ueberlegenheit eines derselben erkennen.
ı die Veränderung der Berührungspunkte der Schneiden

den Stahlscheiden. Aber infolge der grösseren Sprödigkeit sprangen aus den Chalcedonschneiden kleine Stückchen heraus, und sie wurden jedesmal wieder unbrauchbar, wenn die Waage einige Male belastet worden war. Daher kehrten wir wieder zu Stahl zurück.

Die Schneiden werden von Hrn. Stückrath bei seinen Waagen nicht wie sonst mittelst Justirschrauben im Wagebalken gehalten, sondern sind durch Antreiben unverrückbar in demselben befestigt. Dadurch wird eine nachträgliche Veränderung ihrer Lage infolge des Ausgleichs von Spannungen in den scharf angezogenen Justirschrauben vermieden. Es ist eine besondere Fertigkeit von Hrn. Stückrath, die Parallelität der Schneiden in vollkommenster Weise durch blosses Schleifen derselben herstellen zu können.

Während der ersten Jahre der Wägungen ging der Parallelismus der Schneiden nach einiger Zeit immer wieder von neuem verloren. Wir konnten keine andere Erklärung hierfür finden als die, dass im Waagebalken trotz wiederholten starken Hämmerns noch Spannungen von dem Guss desselben her sich nachträglich ausgeglichen. Das bei permanenten Magneten von den Hrn. Strouhal und Barus angewandte Verfahren zur Erzielung constanten Momentes schien uns auch für unsern Zweck Aussicht auf Erfolge zu haben. In der That fand die nachträgliche Lagenänderung der Schneiden nicht mehr statt, nachdem der Waagebalken einigc Tage in siedendes Wasser gelegt worden war und sich dann mit diesem langsam abgekühlt hatte.

Endlich ist noch eine Fehlerquelle zu erwähnen, welche zwar nur in der Besondernheit der uns gegebenen Verhältnisse begründet ist, aber sich wie die bisherigen an der Waage selbst geltend macht. Bei den ersten Vorversuchen zeigte sich, dass die Empfindlichkeit von Beginn einer Beobachtungsreihe an allmählich abnahm, um nach ein bis zwei Stunden bei etwa fünf Sechstel des Anfangswerthes constant zu werden. Nachdem wir constatirt hatten, das die Erscheinung ihre Ursache in den von der Scale ausgehenden Lichtstrahlen haben müssen, erklärten wir sie uns folgendermaassen. Jene Strahlen fallen nur auf die Oberseite des Waagebalkens und des an ihm befestigten Spiegels. Es wird sich daher allmählich nach Be-

Strahlung ein stationärer Zustand ausbilden, bei
e Oberseite des Balkens ein wenig wärmer ist als
eite. Die Folge hiervon muss eine Biegung des
ens sein in dem Sinne, dass der Schwerpunkt nach
kt, also die Empfindlichkeit kleiner wird. Die
scheinung verschwand, nachdem die nichtleuchtenden
er Scalenbeleuchtung durch Alaunlösung beseitigt
en, nachdem über dem Waagebalken ein Diaphragma
war, welches die Lichtstrahlen nur auf den Spiegel
und nachdem die Einrichtung getroffen war, dass
der Scale für gewöhnlich vollkommen abgeblendet
eine Blechklappe, die nur beim Ablesen der Um-
der schwingenden Waage jedesmal für einige
ochgezogen wird.

### 3. Gewichtsstücke.

i den Wägungen benutzten Gewichte sind erstens
stücke, zweitens Hohlkugeln, drittens Reitergewichte.
logrammstücke war, damit sie barocentrisch seien,
rm gegeben. Als Material war zuerst vergoldetes
wählt worden; aber die Kugeln, drei an der Zahl,
gleicher Masse ein um mehrere Procent ver-

kreisförmige Löcher, so dass sie keinen inneren abgeschlossenen Hohlraum haben. Diese „durchbrochenen Hohlkugeln“ haben in Luft nahezu dasselbe scheinbare Gewicht wie jene „geschlossenen Hohlkugeln“. Die vier Hohlkugeln mussten aus je zwei Hälften zusammengelöthet werden. Es gelang nicht, Hohlkugeln aus Kupfer, vergoldet, herzustellen, welche genügend constante Masse gehabt hätten. Die definitiven Hohlkugeln sind aus Platin verfertigt und mit Gold gelöthet. Ihre Massen und Volumina wurden von dem Einen von uns (K.-M.) zuerst im Frühjahr 1890, dann wieder im November 1892 auf der Kaiserlichen Normalaichungscommission bestimmt. Es ergaben sich in der That kleine Aenderungen der Constanten, welche aber zu klein waren, als dass sie unsere Resultate wesentlich hätten beeinflussen können.

Die Reitergewichte endlich bestehen aus Aluminiumdraht. Drei Sätze derselben sind in Bréteuil durch Hrn. Kreichgauer unter Leitung von Hrn. Thiesen bestimmt worden. An Stelle einiger verloren gegangener und beschädigter Reitergewichte wurden im Laufe der Untersuchung neue angefertigt, die mit jenen alten auf einer von Hrn. Stückrath angefertigten Spitzenwaage verglichen wurden. Als wesentlich ist noch zu bemerken, dass die Reitergewichte nicht auf den Waagebalken abgesetzt werden, sondern auf das Gehänge, sodass sie mit ihrem vollen Gewichte am selben Hebelarm wie die Kilogrammstücke bez. die Hohlkugeln angreifen.

Auf beiden Seiten der Waage können je sechs Reitergewichte aufgesetzt werden, deren Massen folgende Nominalwerth haben:

0,8; 1; 1,4; 3; 9; 27 mg.

Es ist dadurch die Möglichkeit gegeben, als Zulage jedes gewünschte Vielfache von 0,2 mg herzustellen. Verlangt man z. B. die Zulage 4,2 mg links, so hat man aufzusetzen links 9; rechts $0,8 + 1 + 3$.

Das Aufsetzen geschieht durch Schnurübertragung (neuerdings mit Hülfe von Aluminiumdrähten wegen der wechselnden Feuchtigkeit) vom Platze des Beobachters aus.

4. **Methoden der Wägungen.**

Wägungen mit verticaler Vertauschung.

ɜr ursprünglich geplanten Methode sollte die Diffe-
ɪchleunigungen am Orte der oberen und der unteren
ɜh directen verticalen Transport der Kugeln während
lerselben Wägungsreihe bestimmt werden. Diese
vies sich aber in den allermeisten Fällen als un-
weil schon bei einer Temperaturdifferenz von nur
zwischen oben und unten zu bedeutende Störungen
eren Ursache darin zu suchen ist, dass die nicht
ıturgleichgewicht mit der Umgebung befindlichen
ŗeln auf- oder absteigende Luftströmungen erzeugen.
ist nämlich die Temperatur am Orte der oberen
ɜn um einige Zehntel Grad höher, im Winter nie-
liejenige am Orte der unteren Wageschalen. Zwei-
re (im Frühjahr und Herbst) pflegt indessen auf
ge die gewünschte Gleichheit der Temperaturen
erfüllt zu sein, und es ist uns in der That ge-
solchen Zeiten einige brauchbare Bestimmungen
directen Methode auszuführen.

ıorie dieser Wägungsweise soll wegen ihrer grösseren

treibt. Bezeichnen wir endlich noch die für das Resultat gleichgültige Einstellung der unbelasteten Waage mit $Np$ (Nullpunkt), so können wir als Princip für die aufzustellenden Gleichungen den Satz aussprechen:

Die gesammte links angreifende Kraft weniger der rechts angreifenden Kraft entspricht $(e - Np)$ ausgedrückt in Milligrammgewicht, ist also gleich $(e - Np)\,\omega \,.\, g_o$.

Um die Stellung der Kugeln während einer Wägung kurz bezeichen zu können, wollen wir ihre Symbole in die vier Fächer eines Kreuzes eintragen; die Bedeutung dieser Fächer ist:

| | |
|---|---|
| **obere Schale links** | **obere Schale rechts** |
| **untere Schale links** | **untere Schale rechts** |

Bei unserer zuerst zu behandelnden Methode der verticalen Vertauschungen bleiben die links befindlichen Kugeln immer links, ebenso rechts, wir werden daher die Vollkugeln als $M_l$ und $M_r$, die Hohlkugeln als $m_l$ und $m_r$ unterscheiden können. Machen wir nun zwei Wägungen mit folgenden Stellungen:

I.

| | |
|---|---|
| $M_l + z_l^{I}$ | $m_r + z_r^{I}$ |
| $m_l$ | $M_r$ |

Einstellung $e^{I}$

II.

| | |
|---|---|
| $m_l + z_l^{II}$ | $M_r + z_r^{II}$ |
| $M_l$ | $m_r$ |

Einstellung $e^{II}$

so erhalten wir folgende zwei Gleichungen:

$$\text{I.}\quad \left[(M_l - V_l d_o + z_l^{I})\,g_o + (m_l - \mathfrak{V}_l d_u)\,g_u\right]$$
$$- \left[(m_r - \mathfrak{V}_r d_o + z_r^{I})\,g_o + (M_r - V_r d_u)\,g_u\right] = (e^{I} - Np)\,\omega\, g_o$$
$$\text{II.}\quad \left[(M_l - V_l d_u)\,g_u + (m_l - \mathfrak{V}_l d_o + z_l^{II})\,g_o\right]$$
$$- \left[(m_r - \mathfrak{V}_r d_u)\,g_u + (M_r - V_r d_o + z_r^{II})\,g_o\right] = (e^{II} - Np)\,\omega g_o$$

aus denen durch Subtraction zur Elimination von $Np$ und durch Zusammenfassung nach $g_o$ und $g_u$ folgt:

$$g_o\{M_l + M_r - m_l - m_r - (V_l + V_r - \mathfrak{V}_l - \mathfrak{V}_r)\,d_o + (z_l - z_r)^{I}$$
$$- (z_l - z_r)^{II} - (e^{I} - e^{II})\cdot\omega\} = g_u\cdot\{M_l + M_r - m_l - m_r$$
$$- (V_l + V_r - \mathfrak{V}_l - \mathfrak{V}_r)\,d_u\}\,.$$

$/g_o$ bekannt, und wir können daraus bilden:

$$\frac{\ldots_l + V_r - \mathfrak{B}_l - \mathfrak{B}_r)(d_u - d_o) + (z_l - z_r)^{\mathrm{I}} - (z_l - z_r)^{\mathrm{II}} - (e^{\mathrm{I}} - e^{\mathrm{II}}) \cdot \ldots}{2(M_l + M_r - m_l - m_r)}$$

leichung sind im Nenner alle Summanden unter-
he sehr klein gegen die grossen Massen der Kugeln
Zähler stellt nämlich eine Grösse dar, welche
l mg beträgt; da nun die Genauigkeit der Wägung
s auf 0,01 mg getrieben werden kann, so sind nur
desselben verbürgt. Es genügt daher auch im
gleiche Zahl von Stellen, d. h. ein ganz roher
Massen. Ebenso kann man $g_u + g_o = 2g$ setzen,
die auf die Breite von Spandau bezogene Be-
der Schwerkraft nehmen. Wenn man nun $g_u - g_o$
will, so tritt zunächst ein stets gleichbleibender
dessen Zahlenwerth ein für allemal feststeht. Der-

$$\frac{g}{M + M - m - m} = 0{,}0_5 5180 \frac{\text{Meter}}{\text{sec}^2 . \text{mg}}$$

Factor, Zähler der Gleichung (1), stellt die doppelte
s Gewichtes eines Kilogramms für die betreffende
nz dar, ausgedrückt in mg, und gewährt eine

den unteren Schalen vorgenommen werden; denn nach dem ursprünglichen Plane sollten nur verticale Vertauschungen vorgenommen werden, bei welchen der für den Bleiklotz bestimmte Raum umgangen werden musste. Wir müssen deshalb die Kugeln etwa $1^1/_2$ m weit aus dem Waagekasten herausfahren, um die Vertauschung vornehmen zu können; dabei bleiben die Kugeln jedoch immer noch innerhalb des grossen Zinkkastens, so dass dieser Umstand wohl meistens unbedenklich und die Annahme, dass die Isothermen Horizontalflächen sind, berechtigt ist. Zu Zeiten starken Temperaturgefälles jedoch und einige Tage lang, nachdem Menschen oder Licht in diesem inneren Raum gewesen sind, zeigten sich Störungen, deren Richtungssinn durch Temperaturveränderungen der Kugeln während der Vertauschung (Luftströme) wohl zu erklären waren. Zum grösseren Schutz gegen diese Einflüsse wurde nachträglich noch der ganze Weg, welchen die Kugeln ausserhalb des Waagekastens zurücklegen müssen, mit Blech umhüllt.

Wir wollen nun die Theorie unserer hauptsächlich angewendeten Methode zur Bestimmung von $g_u - g_o$ ausführen, und betrachten zu dem Zwecke zunächst eine einzelne Wägungsreihe mit Vertauschung von rechts und links. Die oben befindlichen Kugeln bleiben dabei oben, die unteren unten, wir können daher die beiden Vollkugeln durch die Bezeichnungen $M_o$ und $M_u$, die Hohlkugeln durch $m_o$ und $m_u$ unterscheiden. Die beiden vorkommenden Stellungen sind:

| I. | | II. | |
|---|---|---|---|
| $M_o + z_l^I$ | $m_o + z_r^I$ | $m_o + z_l^{II}$ | $M_o + z_r^{II}$ |
| $m_u$ | $M_u$ | $M_u$ | $m_u$ |
| Einstellung $e^I$ | | Einstellung $c^{II}$ | |

aus denen man folgende Gleichungen ablesen kann:

$$\text{I.}\quad (M_o - V_o d_o + z_l^I) g_o + (m_u - \mathfrak{B}_u d_u) g_u$$
$$- \left[(m_o - \mathfrak{B}_o d_o + z_r^I) g_o + (M_u - V_u d_u) g_u\right] = e^I - N_p)\,\omega\,.\,g_o$$

$$\text{II.}\quad (m_o - \mathfrak{B}_o d_o + z_l^{II}) g_o + (M_u - V_u d_u) g_u$$
$$- \left[(M_o - V_o d_o + z_r^{II}) g_o + (m_u - \mathfrak{B}_u d_u) g_u\right] = (e^{II} - N_p)\,\omega \cdot g_o.$$

Durch Subtraction der zweiten von der ersten und Zusammenfassung nach $g_o$ und $g_u$ erhält man

$$- m_o) - 2(V_o - \mathfrak{V}_o) d_o + (z_l - z_r)^{\mathrm{I}} - (z_l - z_r)^{\mathrm{II}}$$

$$- (e^{\mathrm{I}} - e^{\mathrm{II}})\, \omega\, g_o \} = g_u \{ 2(M_u - m_u) - 2(V_u - \mathfrak{V}_u) d_u \}.$$

ebt sich ein Ausdruck für $g_u / g_o$, aus dem folgt:

$$= \frac{2\left[M_o - M_u - m_o + m_u - (V_o - \mathfrak{V}_o) d_o + (V_u - \mathfrak{V}_u) d_u\right] + (z_l - z_r)^{\mathrm{I}} - (z_l - z_r)^{\mathrm{II}} - (e^{\mathrm{I}} - e^{\mathrm{II}})\, \omega}{2(M_o + M_u - m_o - m_u)}.$$

sind wieder, wie in Gleichung (1), sehr kleine Be-
die grossen Massen vernachlässigt worden; im
gen heben sich die grossen Massen zum grössten
s ist aber zur Bestimmung ihrer kleinen Differenzen
ss ihrer Grösse bis auf denselben Grad von Ge-
thwendig, den wir von der Wägung selbst ver-
. 0,01 mg auf 1 kg; bis auf einen so kleinen Be-
aber die Masse vergoldeter Kupferkugeln, zumal
tzung unter unseren Verhältnissen nicht constant.
man aber nach Schluss der eben betrachteten
e eine Vertauchung der beiden Vollkugeln unter-
l der beiden Hohlkugeln untereinander, also eine
g schräg über Kreuz, d. h. zwischen links oben
nten, sowie zwischen rechts oben und links unten,

Wegen der zwischen beiden Tagen vorgenommenen Kreuzvertauschung gelten aber folgende Identitäten:

$$M_o' \equiv M_u, \quad M_u' \equiv M_o, \quad m_o' \equiv m_u, \quad m_u' \equiv m_o$$ [1])

und man erkennt daraus sofort, dass sich bei einer Addition der aus beiden Reihen abgeleiteten Gleichungen die grossen Massen im Zähler wegheben; die Nenner sind identisch, und man erhält unter Benutzung des Factors (2) folgenden Ausdruck:

$$(5) \quad g_u - g_o = 0{,}0_6 5180 \left\{ \begin{aligned} & [-(V_o - \mathfrak{B}_o)\, d_o + (V_u - \mathfrak{B}_u)\, d_u] \\ & \quad + \tfrac{1}{2}[(z_l - z_r)^{\mathrm{I}} - (z_l - z_r)^{\mathrm{II}} - (e_{\mathrm{I}} - e^{\mathrm{II}})\,\omega] \\ & + [-(V_o' - \mathfrak{B}_o')\, d_o' + (V_u' - \mathfrak{B}_u')\, d_u'] \\ & \quad + \tfrac{1}{2}[(z_l - z_r)^{\mathrm{I}'} - (z_l - z_r)^{\mathrm{II}'} - (e^{\mathrm{I}'} - e^{\mathrm{II}'})\,\omega'] \end{aligned} \right.$$

Wie man sieht, gehen die auf beide Wägungsreihen bezüglichen Grössen getrennt von einander und in ganz gleicher Form in das Resultat ein, sodass man aus jeder einzelnen Wägungsreihe die zur Bildung des Zählers von $g_u - g_o$ nöthigen Ausdrücke getrennt berechnen kann. Der eine Ausdruck, den wir mit $\alpha$ bezeichnen, ergibt sich direct aus den Daten der Wägung, und lautet:

$$\alpha = \tfrac{1}{2}[(z_l - z_r)^{\mathrm{I}} - (z_l - z_r)^{\mathrm{II}} - (e^{\mathrm{I}} - e^{\mathrm{II}}) \cdot \omega],$$

der andere enthält den durch die kleinen Ungleichheiten der Volumina bedingten Luftauftrieb und werde bezeichnet mit:

$$\Phi = -(V_o - \mathfrak{B}_o)\, d_o + (V_u - \mathfrak{B}_u)\, d_u.$$

Man kann dann den Zähler von $g_u - g_o$ stets zusammensetzen aus $\alpha + \alpha' + \Phi + \Phi'$, und diese Summe ist wieder (wie oben der Zähler der Gleichung (1) die doppelte Abnahme des Gewichtes eines Kilogramms für die betreffende Höhendifferenz.

C. Bestimmung der Dichtigkeit der Luft.

Beide auseinandergesetzte Methoden verlangen die Kenntniss der Luftdichte am Orte der oberen und unteren Waageschalen bis auf 1 Procent; die vorkommenden Volumdifferenzen unserer Kugeln betragen nämlich etwas weniger als 1 ccm, und 0.01 mg wird verlangt.

---

1) Für die Volumina gelten solche Identitäten nicht wegen der veränderten Temperaturen.

mittelung der Luftdichte verwenden wir eine Methode
ı Bestimmung des Gewichtes der verdrängten Luft
ung. Das Princip ist die Messung des Gewichts-
nes Körpers von bekannter Masse und bekanntem
ırch den Auftrieb in der Luft;[1]) die Ausführung
:ips war ursprünglich in ganz anderer Form geplant,
:t wirklich geschieht. — Es werden dabei ausser
geschlossenen Hohlkugeln noch die zwei oben schon
en durchbrochenen Hohlkugeln gebraucht, welche in
ıbar dasselbe Gewicht, wie jene zeigen, dagegen
ɜringe Volumen ihrer Wandungen besitzen. Die
ɜer durchbrochenen Kugeln wollen wir durch $\mu$, das
ırch $\mathfrak{v}$ charakterisiren.

ın $d_o$ zu bestimmen, macht man mit einer ge-
und einer durchbrochenen Hohlkugel eine Doppel-
' den oberen Schalen:

ınks $\mu_o + z_l^{\mathrm{I}}$, rechts $m_o + z_r^{\mathrm{I}}$, Einstellung $e^{\mathrm{I}}$

„ $m_o + z_l^{\mathrm{II}}$, „ $\mu_o + z_r^{\mathrm{II}}$, „ $e^{\mathrm{II}}$.

en die beiden Gleichungen:

$$\mathfrak{v}_o d_o + z_l^{\mathrm{I}}) - (m_o - \mathfrak{V}_o d_o + z_r^{\mathrm{I}}) = (e^{\mathrm{I}} - Np)\,\omega$$

Luftdichte aus Luftdruck, Temperatur und Feuchtigkeit nach der Formel:

$$d = 1{,}293 \,.\, \frac{b - \frac{3}{8} e}{(1 + 0{,}00367\,\vartheta)\,.\,760} \; \frac{\text{mg}}{\text{ccm}}$$

wo $b$ den Barometerstand im mm Hg, $\vartheta$ die Temperatur in Celsiusgraden bedeutet, und $\frac{3}{8} e$ mit dem relativen Feuchtigkeitsgehalt von $w$ Procent zusammenhängt durch die im Bereich der bei uns vorkommenden Temperaturen richtige Formel

$$\tfrac{3}{8} e = 0{,}367 \,.\, (1 + 0{,}0037\,[\vartheta - 10]) \,.\, (9{,}4 + 0{,}6\,[\vartheta - 10]) \,.\, \frac{w}{100} \,.$$

Zur schnellen Berechnung von $d$ aus $b$, $\vartheta$, $w$ haben wir uns Tabellen hergestellt.

Der Barometerstand wird im Beobachtungsraum an einem Fues'schen Normalbarometer abgelesen, auf 0° reducirt und auf die verschiedenen Höhen der oberen und unteren Schalen hin corrigirt, das Vacuum des Barometers ist von Zeit zu Zeit geprüft worden und stets ausreichend gefunden worden. Die Correctionen der beiden Thermometer sind auf der Kaiserlichen Normalaichungscommission festgestellt worden, ausserdem sind vor kurzem beide unter einander verglichen worden und das eine von ihnen einer neuen Eispunktbestimmung und Vergleichung mit einem neubestimmten Normalthermometer der Kaiserlichen Normalaichungscommission unterzogen worden. Für die beiden Pfister'schen Haarhygrometer sind durch zweimaligen Vergleich mit einem Alluard'schen Condensationshygrometer und Bestimmung des Punktes $w = 100$ die Correctionen festgestellt worden.

Da die beiden Methoden der Bestimmung der Luftdichte anfänglich stets vortreffliche Uebereinstimmung zeigten, wurden die zeitraubenden Luftwägungen unterlassen und nur von Zeit zu Zeit als Controle ausgeführt. Dabei stellte sich aber mit der Zeit eine Differenz in den Resultaten heraus, die schon seit zwei Jahren die constante Grösse von etwa 1 Proc. aufweist, und sich bei $d_o$ wie bei $d_u$ in ganz gleicher Weise zeigt, deshalb aber auch unsere Resultate nicht alteriren kann, wie eine Betrachtung des Ausdruckes $\Phi + \Phi'$ lehrt. Die Ursache dieser Differenz aufzudecken ist uns nicht gelungen; die Neubestimmungen der meteorologischen Instrumente und der Constanten der Hohlkugeln haben keine Erklärung gebracht; auch

ɜnheit von Bestandtheilen in der Luft, welche in
ɔlogischen Formel für $d$ nicht berücksichtigt sind,
: die Schuld nicht zuschreiben. Wir dachten dabei
ı die Möglichkeit eines abnorm hohen Kohlensäure-
r Luft in unserm allseitig mit Blech ausgekleideten
ɪer derselbe ergab sich doch nur zu 0,1 Proc.
ɪtete sich unser Verdacht gegen den Dampf des
den wir mit Erfolg zur Vertreibung von Motten,
l andere Insecten benutzt hatten. Wir bestimmten
spannung des gesättigten Kampherdampfes und
elbe bei etwa 10° C. gleich 1 mm Hg, ein Werth,
dem hohen Moleculargewichte des Kamphers in
ine Vermehrung der Luftdichte um die gefundene
te erklären können. Aber auch nach Entfernung
ıerdampfes durch Ventilation blieb die Differenz

ɔe ist leider bis jetzt unerklärt; aber sie beeinflusst
rwähnt, unsere Resultate nicht.

### D. Einzelheiten der Ausführung.

die praktische Ausführung der einzelnen Wägungs-

bewirkt, dass die Wage nach Abheben der Zulage nicht auf ihre vorige Einstellung zurückgeht, vermuthlich auch nach dem Auflegen nicht vollkommen in die neue Stellung einrückt. So zeigt sich denn die so bestimmte Empfindlichkeit stets 5—10 Proc. kleiner als diejenige, welche durch Aenderung der Zulage mit zwischenliegendem Arretiren gewonnen wird. Letztere ist aber die für die Ausrechnung der Wägungsreihe maassgebende Grösse.

Eine einzelne der Wägungen I, II... V besteht daher bei uns aus einer Reihe von Einstellungen (je nach dem Zustand der Wage fünf bis sieben) mit zwischenliegendem Arretiren und Aufsetzen oder Abheben des zur Empfindlichkeitsbestimmung verwendeten Reiters. Aus den alternirenden Einstellungen erhält man so täglich mindestens 15 Werthe der Empfindlichkeit, deren Mittel $\omega$ ergibt.

Es ist wegen der elastischen Nachwirkungen in der Schneide vortheilhaft, die beiden vorkommenden Einstellungen möglichst symmetrisch zur arretirten Stellung der Wage zu wählen, wie auch $e^{II}$ möglichst nahe an $e^{I}$ zu bringen. Letzteres hat noch den Vortheil, dass dann ein Fehler von $\omega$ den geringsten Einfluss hat.

## V. Resultate.

Im September 1890 glaubten wir alle Vorbereitungen für den Beginn der definitiven Wägungen getroffen zu haben und hofften auf eine genügende Uebereinstimmung derselben. In dieser Erwartung sahen wir uns aber zunächst noch getäuscht: es stellte sich bis zum August 1891 noch eine Reihe der im Capitel „Wage“ besprochenen Fehlerquellen heraus; auch functionirte bis dahin der automatische Vertauschungsmechanismus noch nicht tadellos, sodass das Innere des Zinkkastens allzu oft betreten werden musste: allzu oft, in Anbetracht der hohen Anforderungen, die an die Constanz der Temperatur zu stellen waren, die wir damals aber noch nicht genügend würdigten. Im October 1891, zur Zeit des sommerlichen Temperaturmaximums, welches in unserm Raume so verspätet eintritt, gelang es zuerst, eine Reihe hinreichend übereinstimmender Wägungen zu erhalten. Im November konnten wir zum ersten Male die Zeit der Temperaturgleichheit oben

und unten zu Wägungen mit Verticalvertauschung benutzen. Diese zeigten uns in auffallendster Weise den grossen Einfluss, den Temperaturdifferenzen schon von einigen Hundertel Grad zwischen Gewichtskugeln und umgebender Luft auf die Wägungen ausüben. Ist die Temperatur oben etwas höher als unten, so erzeugt nach der Verticalvertauschung die von oben nach unten transportirte massive Kugel um sich einen aufsteigenden Luftstrom und erscheint zu leicht; die von unten nach oben transportirte erzeugt einen absteigenden Luftstrom und erscheint zu schwer; die Abnahme des Gewichts mit der Höhe ergibt sich also zu klein. Die Hohlkugeln spielen bei dieser Störung keine Rolle, da ihre Temperatur sich ausserordentlich viel schneller ausgleicht. Ist umgekehrt die Temperatur oben etwas niedriger als unten, so erscheint die Abnahme des Gewichts mit der Höhe zu gross. Dies war im November und December 1891 aufs deutlichste zu erkennen.

In dieser und der nächstfolgenden Zeit wurde eine Anzahl von Beobachtungsreihen unter Bedingungen angestellt, deren Ungünstigkeit wir erst später zu übersehen im Stande waren. Ende Februar 1892 trat ein so rapider Abfall der Temperatur ein, dass wir zur Herstellung des oben erwähnten zweiten Systems von Bretterverschlägen mit Sägespänefüllung schritten. Im März und April waren Temperaturverhältnisse und Zustand der Wage andauernd günstig. Im Mai wurde der letztere allmählich schlecher, wie hinterher gefunden wurde in Folge von Staub und Schlottern der Arretirung; da aber die Zeit der Temperaturgleichheit oben und unten nahe bevorstand, wollten wir die Wage nicht auseinandernehmen. Ende Mai und Anfang Juni trat die Temperaturgleichheit ein und wir konnten Wägungen mit Verticalvertauschung anstellen.

In diesem Wechsel der Verhältnisse von September 1890 bis Juni 1892 ist es uns gelungen, 24 Werthe der Abnahme der Schwere mit der Höhe aus Wägungsreihen mit Horizontalvertauschung und zwei aus solchen mit Verticalvertauschung unter guten Temperaturverhältnissen und bei befriedigendem Zustande der Waage zu erhalten. Für die Wägungen bei ungenügender Temperaturconstanz oder mangelhaftem Zustande

der Waage ergeben sich ferner 26 Werthe aus Reihen mit Horizontalvertauschung und 7 Werthe aus Reihen mit Verticalvertauschung. Wir haben keinen Grund, bei diesen minderwerthigen Beobachtungen das Vorhandensein einer einseitig wirkenden Fehlerquelle anzunehmen; dieselben sollen daher ebenfalls angegeben und berücksichtigt werden.

Aus den drei Gruppen von Bestimmungen ergeben sich für die doppelte Gewichtsabnahme eines Kilogramms bei einer Höhendifferenz von 2,26 m folgende Werthe, ausgedrückt in Milligrammgewicht:

Sieben minderwerthige Bestimmungen aus Wägungen mit Verticalvertauschung liefern:

$$1{,}2624 \pm 0{,}0299$$

mit einem wahrscheinlichen Fehler der Einzelbestimmung von $\pm$ 0,0792;

26 minderwerthige Bestimmungen aus Wägungen mit Horizontalvertauschung liefern:

$$1{,}2465 \pm 0{,}0055$$

mit einem wahrscheinlichen Fehler der Einzelbestimmung von $\pm$ 0,0283;

26 Bestimmungen unter guten Verhältnissen, darunter 24 aus Wägungen mit Horizontalvertauschung, zwei aus solchen mit Verticalvertauschung geben:

$$1{,}2610 \pm 0{,}0021$$

mit einem wahrscheinlichen Fehler der Einzelbestimmung von $\pm$ 0,0105.

Die Vereinigung der drei Gruppenmittel nach Maassgabe ihrer wahrscheinlichen Fehler zu einem Gesammtmittel gibt

$$1{,}2592 \pm 0{,}0020.$$

Dieses ist der Werth des Zählers von Gleichung (1) oder (5); durch Multiplication mit dem auf p. 572 berechneten Factor (2) folgt daraus die Differenz der Schwere am Orte der oberen und unteren Waageschalen

$$g_u - g_o = 0{,}0_5 6523 \frac{m}{sec^2}.$$

der Voraussetzung, dass die Erde eine Kugel vom
$R$ sei und in concentrischen Schichten gleiche
habe, würde für äussere Punkte die variable Be-
g $g$ dem Quadrate der Entfernung $r$ vom Erd-
e umgekehrt proportional sein:

$$g = \frac{A}{r^2} \quad \text{und also} \quad dg = -\frac{2A}{r^3}\,dr,$$

$$g_u - g_o = \frac{2g}{R}\,h,$$

Iöhendifferenz sei. Nun ist

$$,26\ \text{m}; \quad g = 9{,}813\,\frac{\text{m}}{\text{sec}^2}; \quad R = 6366200\ \text{m}.$$

$$g_u - g_o\ (\text{ber.}) = 0{,}0_5697\,\frac{\text{m}}{\text{sec}^2}.$$

eobachtete Werth ist also erheblich kleiner als der
Eine Abweichung in demselben Sinne haben auch
üheren Bestimmungen der Abnahme der Schwere
Iöhe Jolly[1]) und Hr. Thiesen[2]) gefunden. Bei
ersuchen war aber auch die Voraussetzung der

Nach Abschluss der im vorstehenden beschriebenen Versuche ist im August und September vorigen Jahres (1892) der Bleiklotz ohne störenden Zwischenfall aufgebaut worden; die dabei auftretenden technischen Schwierigkeiten haben sich gut überwinden lassen. Wir haben bereits eine Reihe von Messungen der Attraction gemacht, und wenn keine unvorhergesehenen neuen Hindernisse auftreten, ist die glatte Durchführung der Untersuchung nunmehr gesichert.

---

[redacted]

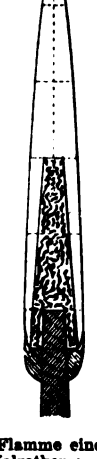
## [redacted]*eber ein Gesetz der Kerzenflammen;*
## *von P. Glan.*

---

[redacted]enaue Ausmessung der Gestalt der Kerzenflammen
[redacted] mir bekannt geworden ist, noch nicht ausgeführt
[redacted]h habe sie ausgeführt und zugleich das Volumen
[redacted]nden Theiles derselben bestimmt, um einen von
[redacted]theten Zusammenhang zwischen dem Rauminhalt
[redacted]nflamme und ihrer Leuchtkraft zu constatiren. Man
[redacted]t leicht folgende Theile an einer solchen Flamme.
[redacted]ie von einem schmalen hellblauen Rand umsäumt;
[redacted]egt ein dunkler Raum, der den Docht umgibt und
[redacted]spitz zuläuft. Er bildet einen abgestumpften Kegel
[redacted] einem schmalen, weissleuchtenden Mantel umgeben,
[redacted]h unten zuspitzt. Der oben stark leuchtende Theil
[redacted]e über dem dunklen Raum spitzt sich nach oben
[redacted] zu.
[redacted]e Gestalt der Flamme genauer zu bestimmen, stellte
[redacted]

jeder Einstellung auf dem Maassstab bestimmt. Danach ergab sich die Gestalt der Flamme einer Walratkerze, von $^1/_{12}$ kg Gewicht und 7,15 cm Umfang, im Durchschnitt so, wie es in der Figur dargestellt ist. Es genügte die Breite der Flamme in Abständen von einem Centimeter zu messen, da die Aenderung der Breite nur sehr allmählig erfolgt. Diese Messungen ergaben aber deutlich, dass die Abweichung der Flammengestalt von der reinen Kegelform nicht unerheblich ist.

Die Gestalt der Flamme bildet nicht genau einen Rotationskörper, weil der Docht sich meist oben nach einer Seite biegt und mit rothglühender Spitze in den äusseren Saum der Flamme hineinragt. Ein Querschnitt der Flamme durch die Krümmungsebene des Dochtes hat deshalb eine etwas andere Form als einer senkrecht zu jener Ebene. Aber die Unterschiede sind nicht gross. In bestimmter Höhe über dem Dochte wurde meist die Breite in verschiedenen Querschnitten gemessen, und das Mittel dieser Werthe der Zeichnung und Volumenbestimmung der Kerzenflammen zu Grunde gelegt. Die Mittel sind aus 5—6 Einzelmessungen genommen, zu deren jede die Kerze im allgemeinen von neuem angezündet ward.



Flamme einer Walratkerze von $^1/_{12}$ kg Gewicht und 7,15 cm Umfang, in natürlicher Grösse.

Die Zeichnung stellt die Flamme der Walratkerze in natürlicher Grösse dar, wenn die Spitze des Dochtes rothglühend in ihren äusseren Saum ragt. In diesem Zustande erhält sie sich am beständigsten. In ihren untern schwach hellblau leuchtenden Theil erstreckt sich spitz der weissstrahlende Mantel des dunklen Raumes, auf den sich der durchweg hellblendende obere, kegelförmige Theil der Flamme aufsetzt. Die Breite des angebrannten Dochtes war 3 mm, seine Dicke 2 mm. Im nichtangebrannten Zustande war er 4 mm breit und 2 mm dick.

Von ähnlicher Gestalt ergab sich die äussere Form aller Kerzenflammen, die ich untersuchte. Ich prüfte vier Stearinkerzen von Motard, von grossem Umfange, mittlerer Grösse und sehr dünne, eine Paraffinkerze und einen Wachsstock

d. In der Breite entsprechender Stellen, also im-
ıoch über oder unter der oberen Grenze des dunklen
ınterscheiden sich diese verschiedenen Flammen
ım $1^1/_2$ mm. Dagegen ändert sich die Höhe des
htenden, kegelförmigen Theiles über dem dunklen
ler grössten zur kleinsten Flamme um fast 1 cm.
Länge des leuchtenden Mantels um den dunklen
bei verschiedenen Kerzenflammen entsprechende
gen. Die Breite der oberen Grenze des dunklen
bei den sieben Kerzen verschiedener Form oder
ich untersuchte, wenig von $^1/_4$ cm verschieden.
ig anders, wie die Breite des brennenden Dochtes,
mm bei dem Wachsstock und 3 mm bei der Walrat-
ıg. Die Dochtbreiten der anderen Kerzen lagen
esen Werthen.

ucht habe ich eine *Walratkerze* von 7,15 cm Um-
Docht nach dem Anbrennen 3 mm breit und 2 mm
ferner vier *Stearinkerzen* von Motard; die stärkste
Umfang von 8,01 cm und einen Docht von 2 mm
1,25 mm Dicke nach dem Anzünden, die folgende
Umfang von 6,49 cm, ihr Docht war 2 mm breit,
ck nach dem Anbrennen. Die dritte Stearinkerze

Stabdoppelschattenmethode verglichen und zwar verglich ich sie alle mit der Walratkerze. Ihre Flamme ist am wenigstens veränderlich. Wird sie vor dem Lufthauch geschützt und ragt die Spitze ihres Dochtes rothglühend in den äusseren Flammensaum, so ist sie sehr beständig und sehr wenig unterscheiden sich verschiedene Kerzen derselben Art. Es ergab sich

| Leuchtkraft. | |
|---|---|
| Stearinkerze von Motard (8,01 cm U.) | = 0,9678 |
| „ „ „ (6,49 „ „ ) | = 0,758 |
| „ „ „ (5,88 „ „ ) | = 0,810 |
| „ „ „ (5,05 „ „ ) | = 0,6688 |
| Paraffinkerze (7,26 „ „ ) | = 0,9116 |
| Wachstock von Motard (3,25 „ „ ) | = 0,9810 |
| Walratkerze (7,15 „ „ ) | = 1 |

Diese Bestimmungen gelten, wenn die Dochtspitzen rothglühend im äusseren Flammensaume erscheinen. Beim Wachsstock gilt sie für die grösste Flammenhöhe, welche sich mit einiger Beständigkeit erhält. Ein Blick auf die vorigen Zahlen lehrt, dass der Umfang nicht maassgebend ist für die Grösse der Leuchtkraft einer Kerze, selbst nicht für Kerzeu aus demselben Material, selbst nicht, wenn sie fast gleiche Dochte haben. Denn die Stearinkerze von 5,88 cm Umfang hat grössere Leuchtkraft als die von 6,49 cm Umfang, obwohl beide Kerzen fast gleiche Dochte haben.

Bei solchen Kerzen, wie die beiden letzteren sollte man aber vermuthen, dass sich die glühenden Kohlentheilchen in den leuchtenden Theilen ihrer Flammen in gleicher Weise bilden und dann müsste im wesentlichen der Unterschied der Leuchtkraft ihrer Flammen durch denjenigen ihres Volumens bedingt sein. Ich will jetzt die Volumina der untersuchten Flammen bestimmen, das heisst diejenigen ihrer weissleuchtenden Theile, denen sie fast ausschliesslich ihre Leuchtkraft verdanken. Durch die Messungen der Flammenbreiten in 1 cm Abstand, Breiten, wie sie durch die punktirten Linien der Zeichnung für die Flamme der Walratkerze dargestellt sind, zerfällt der Theil über dem dunklen Kern in abgestumpfte Kegel, deren Rauminhalt durch ihr Höhe und die Flammenbreiten an ihrer oberen und unteren Grenze bestimmt wird. Das übrigbleibende Stück an der Spitze der Flamme bildet einen Kegel, dessen Volumen durch seine Höhe und die Flam-

n seiner Basis gegeben ist. Der untere leuchtende lamme von der oberen Grenze des dunklen Innen- kann als der Unterschied des dunklen Kerns und g leuchtend gedachten untern Theils der Flamme verden, welch letzterer sich dann von der oberen dunklen Flammenkerns bis zu den unteren Spitzen nden Theils der Flamme erstreckt, in der Zeich- bis zur untersten punktirten Linie. Der ganze il lässt sich mit ausreichender Genauigkeit aus en Kegeln zusammensetzen, der innere dunkle Kern ls ein solcher, beide lassen sich danach aus den der Flammenbreite in verschiedener Höhe ihrem ach berechnen und ihr Unterschied ergiebt dann nhalt des weissleuchtenden Mantels des dunklen Für den ganzen Rauminhalt der Flamme, soweit , ergab sich danach folgendes:

Volumen der Kerzenflammen.

| | | |
|---|---|---|
| | Walratkerze = | 0,7035 ccm |
| rinkerzen von Motard | (8,01 cm U.) = | 0,6829 „ |
| „ „ „ | (6,49 „ „) = | 0,5105 „ |
| „ „ „ | (5,88 „ „) = | 0,5713 „ |
| „ „ „ | (5,05 „ „) = | 0,4717 „ |
| | Paraffinkerze = | 0,6905 „ |

sungen ergaben, für einige der untersuchten Kerzenflammen. Für die Stearinkerze von 8,01 cm Umfang war $g = 5,517$ cm, und für die von 5,88 cm Umfang ergab sich $g = 5,216$ cm. Das Verhältniss dieser mittleren Flammenhöhe ist 1,058, dasjenige der entsprechenden Leuchtkräfte aber 1,195 und diese beiden Zahlen unterscheiden sich vielmehr als nach den Beobachtungsfehlern zulässig wäre.

Auch zwischen den Höhen $h$ der oberen Flammentheile und den Leuchtkräften besteht kein einfaches Verhältniss, denn das Verhältniss der ersteren ist bei den eben erwähnten beiden Stearinkerzen $3,017 : 2,216 = 1,361$, welches ebenfalls viel zu sehr von demjenigen der Leuchtkräfte abweicht.

Jetzt wollen wir die Flammenvolumina mit den Leuchtkräften vergleichen. Ich werde das Verhältniss der ersteren zu dem Volumen der Walratkerze angeben, mit deren Leuchtkraft auch diejenigen der anderen Kerzen verglichen ist. Ich gebe hier diese *Volumenverhältnisse* und *die der Leuchtkräfte* und den Unterschied beider. Es bezeichne $v'$ das Volumen des hellleuchtenden Theiles der Flamme der Walratkerze und $v$ dasjenige einer anderen Kerze, $i'$ und $i$ die entsprechenden Leuchtkräfte, ferner $\Delta$ den Unterschied beider, so ergiebt sich:

| | $v/v'$ | $i/i'$ | $\Delta$ |
|---|---|---|---|
| Stearinkerze (8,01 cm U.) | 0,9706 | 0,9678 | + 0,0028 |
| „ (6,49 „ „) | 0,7257 | 0,753 | − 0,0273 |
| „ (5,88 „ „) | 0,8119 | 0,810 | + 0,0019 |
| „ (5,05 „ „) | 0,6704 | 0,6688 | + 0,0016 |
| Paraffinkerze | 0,8819 | 0,9116 | − 0,0279 |
| Wachsstock | 0,9673 | 0,9810 | − 0,0137 |

Die Leuchtkräfte der untersuchten Kerzen verhalten sich danach fast wie die Volumina der hellleuchtenden Theile ihrer Flammen. *Gleich grosse Raumtheile der Flamme verschiedener Kerzen strahlen gleich viel Licht aus.*

Aus den zuvor angegebenen Leuchtkräften und Volumina der Flamme berechnet sich nach diesem Gesetz als *wahrscheinlichster Werth der Leuchtkraft eines Cubikcentimeters einer Kerzenflamme,* ausgedrückt durch die mittlere Leuchtkraft einer Walratkerze von 0,7035 ccm Flammenvolumen, die man als Lichteinheit nehmen kann, *der Werth 1,4352.*

man mit diesem Werth aus dem Volumen der
re Leuchtkraft mit Hülfe des obigen Gesetzes be-
mit der beobachteten vergleicht, findet man Fol-

Leuchtkraft.

| | ber. | beob. | Δ |
|---|---|---|---|
| (8,01 cm U.) | 0,9801 | 0,9678 | + 0,0123 |
| (6,49 „ „) | 0,7327 | 0,7530 | − 0,0203 |
| (5,88 „ „) | 0,8199 | 0,8100 | + 0,0099 |
| (5,05 „ „) | 0,6770 | 0,6688 | + 0,0082 |
| Paraffinkerze | 0,8906 | 0,9116 | − 0,0210 |
| Wacksstock | 0,9768 | 0,9810 | − 0,0042 |
| Walratkerze | 1,0096 | 1,0000 | + 0,0096 |

ıchtkräfte von Kerzenflammen lassen sich danach Annäherung mit Hülfe dieses Gesetzes aus ihrem rechnen. Man braucht also keine zweite Licht-lern könnte die Leuchtkraft einer Kerzenflamme geometrische Ausmessung ihres Volumens ver-els und Lineals ermitteln.

, den 29. December 1893.

## 13. *Notiz über eine Methode zur quantitativen Bestimmung strahlender Wärme; von F. Kurlbaum.*

---

Hr. Ångström hat vor kurzem „Eine electrische Compensationsmethode zur quantitaviven Bestimmung strahlender Wärme“ [1]) veröffentlicht. Das Princip derselben ist im wesentlichen folgendes. Eine geschwärzte dünne Platinplatte wird bestrahlt und erleidet eine Temperaturerhöhung, dieselbe Temperaturerhöhung kann durch einen electrischen Strom, der durch die Platte geschickt wird, hervorgerufen werden. Sind beide Temperaturänderungen gleich, so kann die Grösse der Strahlung in absolutem Maasse durch $W J^2 C$ ausgedrückt werden, worin $W$ den Widerstand der Platte, $J$ den durchgesandten Strom und $C$ die electrothermische Constante bedeutet.

Dasselbe Princip ist von mir aufgestellt und seine Anwendbarkeit für quantitative Strahlungsmessungen geprüft vgl. „Die Thätigkeit der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt in den Jahren 1891 und 1892, p. 6, veröffentlicht November 1892; ferner „Zeitschrift für Instrumentenkunde“, März 1893, p. 122).

Die Methode der Temperaturmessung, welche Hr. Ångström angewandt hat, unterscheidet sich dagegen von der meinigen sehr wesentlich. Hr. Ångström hat die Temperaturänderung der erwärmten Platinplatte mit einem Thermoelement gemessen.

Ich benutze statt der Platinplatte einen sehr dünnen Bolometerstreifen und messe die Temperaturerhöhung durch die Widerstandsänderung. Drei Zweige der Wheatstone'schen Brücke bestehen aus dicken Drähten, während der vierte den Bolometerstreifen enthält. Da das Bolometer durch den Strom erheblich erwärmt wird, so hängt der Widerstand des Bolometerstreifens von der Intensität des Stromes ab, welcher zur Messung des Widerstandes benutzt wird.

---

1) K. Ångström, Acta Reg. Soc. Ups. Juni 1893.

hst wird der Widerstand $W_1$ des Bolometerstreifens
Stromstärke $J_1$ gemessen, dann wird das Bolometer
nd sein Widerstand $W_2$ wiederum gemessen. Darauf
trahlungsquelle entfernt und die Stromintensität so-
össert, dass das Bolometer durch die Stromwärme
er den Widerstand $W_2$ erreicht. Die durch Strah-
gte Wärmemenge ist im absoluten Maasssystem aus-
= $(W_2 J_2^2 - W_1 J_1^2) C$, worin $C$ die electrothermische
bedeutet. Es dient also derselbe Strom, welcher
neterstreifen während der Messung seines Wider-
rchläuft, dazu, den Bolometerstreifen auf eine ge-
Temperatur zu bringen.

odificationen der Messungsmethode und die Einwände,
en das Princip erhoben werden können, werde ich
Veröffentlichung der Resultate erörtern.

1894. ANNALEN № 4.
DER
PHYSIK UND CHEMIE.
NEUE FOLGE. BAND 51.

## 1. *Ueber die Bildung schwimmender Metallblätter durch Electrolyse;*

*von F. Mylius und O. Fromm.*
(Mittheilung aus der Physik. techn. Reichsanstalt.)

Bei der Electrolyse einer concentrirten Zinksulfatlösung wurde einmal zufällig die Beobachtung gemacht, dass der eintauchende Kathodendraht sich mit einem auf der Oberfläche der Flüssigkeit schwimmenden Blatt von metallischem Zink umkleidete, welches bis zu beträchtlicher Grösse anwuchs. Eine derartige Form der Absonderung scheint bei dem Zink bisher noch nicht beobachtet worden zu sein. Die Erscheinung selbst ist aber nicht völlig neu. Fechner[1]) macht 1839 folgende kleine Mittheilung: „Um einen Zink- oder Zinnstab in verdünnter Lösung von Silbernitrat bildet sich ein grauer Bart, aus dem weisse Aeste auf der Oberfläche der Flüssigkeit radial gleichsam hinausstrahlen.“ Die Sitzungsberichte der Würzburger Phys. med. Gesellsch. von 1886 enthalten eine etwas ausführlichere Notiz über electrolytische Silberblätter: „Hr. F. Kohlrausch zeigte fein verästelte Silberbildungen, die aus einer sehr verdünnten Lösung von Chlorsilberammoniak entstanden waren. Aus solchen Lösungen scheiden sich entweder dunkelgraue, fast schwarze Niederschläge aus, wenn nämlich das Wachsthum von der Kathode ins Innere der Flüssigkeit erfolgt. Diese Niederschläge pflegen von einer schwachen Gasentwickelung begleitet zu sein. Sie verlieren nach Unterbrechung des Stromes ihre dunkle Farbe meist in wenigen Secunden, werden dauernd hellgrau, sinken dann aber bald von der Electrode herab. Oder das Wachsthum geht längs der Flüssigkeitsoberfläche vor sich, und in diesem Falle

1) Fechner, Pogg. Ann. 47. p. 2.

feine glänzende oder matte Schichten von weissem
ie Form ist diejenige von gefiederten Blättern mit
der Mitte der Verästelungen. Mit einer Glasplatte
die Blätter von der Flüssigkeit abheben. Ob das
m Innern der Flüssigkeit oder an der Oberfläche
hängt scheinbar oft vom Zufall ab. Je stärker der
l je verdünnter die Lösung, also je grösser das
fälle in der Flüssigkeit ist, desto dünner werden
gen und zwar in beiden Fällen. Die Blattspitzen
ei einer Stromstärke von nur 0,01 Amp. unter Um-
n zusammen mehr als 1 cm in der Secunde. Man
essen, dass die Dicke der etwa 0,2 mm breiten Blatt-
niger als 0,001 mm beträgt."
re Literaturangaben über den Gegenstand sind uns
it bekannt geworden. Die Erscheinung ist aber eine
tige, dass es uns geboten schien, sie etwas weiter
en. Ueber das dabei erhaltene Beobachtungsmaterial
lgenden berichtet werden.

### I. Versuche mit Zinklösung.

n Grunde einer flachen Glasschaale liegt horizontal
qcm grosses Zinkblech als Anode. Darüber be-

bald auf 0,1 Amp. gestiegen ist. Die Stromleitung durch die Lösung erfolgt aber fast ausschliesslich an der Peripherie; ein Dickenwachsthum findet nur in sehr untergeordnetem Maasse statt. Die Stromdichte am Umfange des Blattes bleibt bald hinter dem anfänglichen Werthe zurück; einzelne Theile des Umfanges werden vom Strome bevorzugt, der Umriss wird unregelmässig; es entstehen einzelne vorwiegende Lappen. Nach einiger Zeit ist das Gebilde einem vegetabilischen Blatte nicht unähnlich, zumal es auch an einer deutlichen Aderung nicht fehlt.

Die Oberfläche des Zinkblattes ist trocken und erscheint metallisch glänzend, die Unterseite ist ebenfalls zinkweiss, aber weniger glänzend. Man erkennt deutlich, dass das Blatt aus einzelnen Krystallaggregaten besteht, welche mannichfach mit einander verwachsen sind.

2. Das schwimmende Blatt bildet sich auch, wenn die Anode nicht unterhalb, sondern seitlich vom Kathodendraht angeordnet ist; es entsteht ferner, wenn die Anode die Form eines Drahtes besitzt.

Die Maximalgrösse, welche das Zinkblatt erreichen kann, hängt wesentlich von der Breite der Anode und von der Stromdichte ab. Besonders umfangreiche Blätter von reisförmigem Umriss kann man erzeugen, wenn man als Anode einen senkrecht stehenden weiten Cylinder von Zinkblech benutzt, in dessen Mittellinie sich der Kathodendraht befindet; man leitet die Blattbildung mit geringer Stromstärke ein und verstärkt dieselbe noch künstlich, während das Blatt wächst. Auf solche Weise ist es mit Strömen bis zu 10 Amp. nicht schwer, zusammenhängende runde Zinkscheiben von 10 cm Durchmesser und darüber zu erzeugen. Die Dicke derselben beträgt bis zu 0,2 mm. Nach Entfernung des Kathodendrahtes lassen sie sich mit Hülfe einer Glasplatte oder eines Papierstreifens aus der Flüssigkeit emporheben und beliebig lange aufbewahren, wobei sie freilich allmählich der Oxydation anheimfallen. Wenn man der Ausbreitung des Zinkes künstliche Grenzen setzt, z. B. durch einen aus der Lösung hervorragenden Glasring, so wächst das Blatt peripherisch bis zu dem Hinderniss. Von jetzt ab tritt aber, indem die erreichte Stromstärke bestehen bleibt, ein Dickenwachsthum ein, welches

auch bald zur Bildung von Auswüchsen führt. Besteht die Anode nicht aus Zink, sondern aus Platin, so tritt das schwimmende Blatt auch auf, das allmähliche Sauerwerden der Zinklösung beschränkt dann aber merklich das Wachsthum.

3. Besonders leicht erhält man die Ausbreitung des Metalls, wenn man vor dem Eintauchen des Kathodendrahtes ein Stück Filtrirpapier auf der Zinksulfatlösung schwimmen lässt und den Kathodendraht auf das durchtränkte Papier führt.

Nicht selten bilden sich, namentlich bei der früheren Versuchsanordnung, trotz des schwimmenden Metallblattes Auswüchse in das Innere der Flüssigkeit. Wenn das Wachsthum derselben die Oberhand gewinnt, hört das schwimmende Blatt auf sich zu vergrössern; ein Kleinerwerden desselben konnte aber niemals beobachtet werden. Ein wesentlicher Unterschied in der Potentialdifferenz bei der einen und der anderen Form der Ausscheidung wurde niemals bemerkt; bei der Oberflächenabscheidung findet aber mit der Vergrösserung der Kathode sehr bald ein Herabsinken der Spannung statt.

Wenn die Blattbildung von vornherein unterbleibt, sind die Auswüchse innerhalb der Flüssigkeit gewöhnlich lamellenartig gestaltet. In diesem Falle kann man die Blattbildung dadurch hervorrufen, dass man das Ende einer solchen Lamelle, ohne sie von der Kathode loszureissen, aus der Flüssigkeit emporhebt und sie dann auf die Oberfläche derselben niederlegt. Das Blättchen wird nun von der Oberflächenspannung getragen und fängt sogleich an seinen Umfang sichtbar zu vergrössern.

4. Das entstandene Zinkblatt erscheint auf der der Luft zugekehrten Seite stets trocken. Ein Tröpfchen Wasser breitet sich darauf nicht aus, sondern behält einen steilen Randwinkel. Ebenso verhält sich die benutzte Zinksulfatlösung.

Ein Tröpfchen Quecksilber wird von dem schwimmenden Blatte sogleich aufgenommen, ohne dass ein Untertauchen erfolgt. Bleibt der Strom geschlossen, so wächst an der Peripherie nunmehr an Stelle von Zink ein schwimmendes Amalgam aus, welches sich unter dem Drucke der Finger verflüssigt. Mit einer grösseren Menge Quecksilber beschwert, sinkt das Gebilde unter, indem es sich darin sogleich löst;

in der Regel bleibt aber eine kleine Menge pulverförmiger Substanz übrig, welche im wesentlichen Zinkoxyd ist.

Kehrt man sogleich nach dem Entstehen eines schwimmenden Blattes den Strom um, so wird es wiederum aufgelöst, wobei die an der Peripherie liegenden Theile zuerst verschwinden; bisweilen gelingt es so, das ganze Metall wieder aufzusaugen. Hierbei bleibt aber gewöhnlich ein feines Gewebe nichtmetallischer Substanz zurück, vermuthlich aus Oxyden des Zinks bestehend. Bei nochmaligem Schliessen des Stromes wird dies Gewebe grossentheils wieder mit Metall erfüllt.

5. Das Gelingen der Oberflächenabscheidung vom Zink ist anscheinend vom Zufall abhängig; gerade wenn der Apparat am saubersten hergerichtet war, blieb die Erscheinung am häufigsten aus. Es hat sich nun gezeigt, dass die Bedingungen für das Gelingen am günstigsten sind, wenn die Oberfläche der Zinksulfatlösung mit einer damit nicht mischbaren Flüssigkeit verunreinigt wird. Sehr wirksam hat sich Terpentinöl erwiesen, von welchem eine winzige Menge hinreicht, die wässerige Lösung mit einer homogenen Oelschicht zu überziehen. Die Wirkung des Terpentinöls ist so überraschend, dass es nahe liegt, die oben beschriebene Erscheinung der Ausbreitung in jedem Falle auf die Wirkung einer ölartigen Verunreinigung der Zinksulfatlösung zurückzuführen. Um die Richtigkeit dieser Annahme nachzuweisen, haben wir nach dem einfachen Verfahren, welches Röntgen [1]) mit so gutem Erfolge für Wasser und für Quecksilber angewandt hat, auch die Zinksulfatlösung zu reinigen versucht; bekanntlich dient dazu ein einfacher Glastrichter, in welchem man die von unten her nachströmende Flüssigkeit zum Ueberlaufen bringen kann; die verunreinigte Oberflächenschicht wird dadurch beseitigt.

Als wir nun mit einer so gereinigten Zinksulfatlösung arbeiteten und dafür sorgten, dass der Kathodendraht durch Ausglühen von organischen Stoffen befreit war, konnte die Ausbreitung des Zinks unter 20 hintereinanderliegenden Versuchen nicht ein einziges Mal beobachtet werden; das Metall

1) W. C. Röntgen, Wied. Ann. **46.** p. 152. 1892.

s in das Innere der Flüssigkeit; es entstand jedes-
ark verzweigtes Gebilde, dessen wesentlichste Aus-
chtung parallel der Oberfläche lag; die einzelnen
ıkstränge hatten nicht die Form von Lamellen. Als
·erseits die Oberfläche der Sulfatlösung mit einer
:hicht von Terpentinöl verunreinigt wurde, gelang
ɜitung des Metalls beliebig oft hintereinander.

kann nach diesem Ergebniss nicht auffallen, dass
ildung auch eintritt, wenn die Oelschicht eine er-
)icke, beispielsweise von 1 cm besitzt. Auch in
le wird das entstehende Blatt von der an der Grenz-
· beiden Flüssigkeiten vorhandenen Oberflächen-
schwimmend erhalten; die Unterseite des Zinks ist
ulfatlösung, die Oberseite mit Terpentinöl benetzt.
wächst genau in der Ebene der Grenzfläche, und
ɜinungen sind dabei so wie bei den im Anfange be-
n Versuchen.

ganze Reihe anderer mit Wasser nicht mischbarer
:en wirkt in demselben Sinne wie Terpentinöl. So
s an der Grenzschicht haftende Zinkblatt leicht er-
den bei Anwendung von Rosmarinöl, Petroleumäther,
oluol, Xylol, Carven, Thiophen, Essigäther, Amyl-

wählen, dass die Blattbildung an der unteren Grenze der Lösung erfolgt. Dies wird erreicht, wenn man unter die Zinksulfatlösung eine Schicht Chloroform bringt und im übrigen ebenso verfährt wie sonst. Auch hier ist eine Thermosäule eine ganz passende Stromquelle. Der Kathodendraht ist bis auf das äusserste Ende isolirt; seine Spitze taucht mit der Vorsicht in die Chloroformschicht, dass eine schmale Zone des Drahtes von der Zinklösung benetzt wird.

Das rings um den Draht sich bildende, auf dem Chloroform schwimmende Zinkblatt ist gleichsam ein Spiegelbild des früher beschriebenen Gebildes. Hier ist die obere Fläche mit wässeriger Lösung, die untere mit Chloroform benetzt; beide Flächen erscheinen zinkweiss. Die Umkehrung des Stromes hat auch hier die Wirkung, welche weiter oben besprochen wurde.

An Stelle von Chloroform kann man auch einige andere Flüssigkeiten von hohem specifischen Gewicht benutzen, z. B. Methyljodid, Methylenchlorid, Bromoform.

Es zeigt sich also, dass die eigenthümliche Form der Metallabsonderung nicht durch den Auftrieb verdünnter Theile der Zinklösung veranlasst sein kann.

8. Das Zinkblatt schliesst sich bei seiner Bildung den vorhandenen capillaren Erhebungen oder Senkungen der Sulfatlösung vollkommen an; es steigt und fällt mit der Grenzfläche und hat die Fähigkeit, um Hindernisse, welche ihm im Wege liegen, herumzuwachsen. Es kann daher nicht überraschen, dass es auch gelingt, Tropfen aus einer mit der Zinklösung nicht mischbaren Flüssigkeit mit Zink überwachsen zu lassen. Der Versuch ist recht interessant. Man bedient sich am besten einer Mischung aus Chloroform und Terpentinöl, deren specifisches Gewicht demjenigen der wässerigen Lösung gleich ist; dadurch ist man im Stande, einen Tropfen von beliebiger Grösse in der Zinksulfatlösung schwebend zu erhalten. Der zum grössten Theil isolirte Kathodendraht wird an irgend einer Stelle in den Oeltropfen geschoben. Bei dem Schliessen des Stromes entseht das bekannte Zinkblatt; dasselbe schliesst sich aber eng der Form des Tropfens an. Die Zinkhülsen, welche man bei der Entfernung aus der Flüssigkeit erhält, sind freilich nicht kugelrund; die Ränder des metallischen

chsen am jenseitigen Theil des Tropfens nicht zu-
s bleiben daher Spalten bestehen. Ausserdem übt
scheidende Metall augenscheinlich einen radial ge-
ruck auf den Oeltropfen aus, denn die Flüssigkeit
end des Versuchs aus den Spalten hervor und das
hält dadurch eine etwas gedrückte Form, zumal
h um grössere Tropfen handelt.
er Emulsion, welche viele kleine Tröpfchen enthält,
Zink auch von einem Tropfen zu den Nachbar-
wandern; durch Ueberwachsen der einzelnen Oel-
steht auf diese Art ein traubenartiges Gebilde.
e hohe Concentration der Zinklösung ist für das
zusammenhängender Zinkblätter unter den ange-
dingungen unerlässlich. In schwächeren Lösungen,
iner solchen von 10 oder 5 Procent Sulfatgehalt
an Stelle des schwimmenden Blattes innerhalb der
aber nahe an der Oberfläche ein Stern von schmalen
welche mit der Zunahme ihres Gewichtes bald in
ichten sinken. Unter Terpentinöl kann man aber
lchen verdünnteren Lösungen dünne schwimmende
erzeugen, wenn man den Kathodendraht auf ein
erblech führt, welches an der Grenzfläche schwim-

und die Annahme ist wohl nicht zu umgehen, dass für ihr Zustandekommen die capillaren Eigenschaften der genannten Flüssigkeiten geradezu bestimmend sind.

Es ist aber nachweislich für die Zinkausbreitung an der Grenzschicht noch ein anderer Factor von Einfluss, welcher chemischer Natur ist. Es hat sich nämlich ergeben, dass für die fragliche Erscheinung die *Mitwirkung des Sauerstoffs* nothwendig ist.

10. Eine Zinksulfatlösung, welche bei Zutritt von Luft unter den bekannten Bedingungen die Oberflächenabscheidung giebt, verliert diese Fähigkeit, wenn man die Luft durch Wasserstoff ersetzt. Der Versuch wurde häufig mit stets gleichem Ergebniss wiederholt. Die Lösung befand sich in einem cylindrischen Gefäss mit aufgeschliffenem Deckel, durch welchen die Drähte für Anode und Kathode mit Wachsdichtung geführt waren; ausserdem war ein Tubus angebracht, welcher mit Hülfe eines Dreiweghahnes mit der Luftpumpe, einem Wasserstoffentwickeler oder der Luft in Verbindung gesetzt werden konnte. Es war also leicht, die Luft über der Flüssigkeit im Cylinder durch das Vacuum oder durch Wasserstoff zu ersetzen.

Während auf der angewandten Lösung das schwimmende Zinkblatt in der Luftatmosphäre unschwer entstand, geschah dies niemals im Vacuum oder in der Wasserstoffatmosphäre. Das Nichtentstehen hat nun freilich nach unseren obigen Ausführungen keine beweisende Kraft, da die Erscheinung nur durch das Zusammenwirken mehrerer Factoren hervorgerufen wird. Man verfuhr daher so, dass man die Blattbildung in der Luftatmosphäre einleitete und, nachdem dies geschehen war, den Strom unterbrach. Bei Gegenwart von Luft wurde nach abermaligem Stromschluss in allen Fällen ein Weiterwachsen des Blättchens an der Peripherie beobachtet. Wurde die Luft aber nach dem Evacuiren durch Wasserstoff ersetzt, so konnte bei abermaligem Stromschluss niemals ein Weiterwachsen des Zinks an der Oberfläche bemerkt werden; vielmehr bildeten sich an der Peripherie strangförmige Auswüchse in das Innere der Flüssigkeit, welche überall von der Sulfatlösung benetzt waren. Abermaliger Zutritt von Luft bewirkte dann häufig wieder eine Ausbreitung an der Oberfläche.

Der Wasserstoff kann eine kleine Menge Sauerstoff ent-

halten ohne seinen die Ausbreitung verhindernden Einfluss einzubüssen. Wenn der Sauerstoffgehalt aber mehr als 1 Proc. beträgt, so sind die Erscheinungen wie bei Luftzutritt.

11. Während man die Störung der Blattentwickelung bei dem vorigen Versuch der reducirenden Wirkung des Wasserstoffs zuschreiben könnte, ist ein solcher Einfluss ausgeschlossen bei Versuchen mit anderen indifferenten Gasen. Die Versuchsanordnung war die soeben beschriebene und führte zu dem analogen Ergebniss. Das Weiterwachsen des in der Luftatmosphäre begonnenen Zinkblattes unterblieb, wenn an die Stelle der Luft Stickstoff oder Kohlensäure trat; es wurde wiederum fortgesetzt, als man abermals Sauerstoff zuführte. Auch hier zeigte sich, dass der Gehalt des Gases an Sauerstoff schon beträchtlich sein muss, um die Erscheinung ins Leben zu rufen. Andererseits aber ergab sich, dass es gleichgültig ist, ob man in einer Atmosphäre von Luft oder von reinem Sauerstoff operirt.

12. Eine nähere Untersuchung lehrte, dass alle oben genannten Flüssigkeiten, welche die Oberflächenreaction des Zinks befördern, Sauerstoff gelöst enthalten. In manchen derselben, wie im Terpentinöl, Rosmarinöl, rohem Benzol etc. ist derselbe auch, wie bekannt, in der activen Form enthalten. Quantitative Bestimmungen ergaben folgende Mengen gelösten Sauerstoffs bezogen auf 100 ccm unserer flüssigen Präparate:

| | |
|---|---|
| Terpentinöl | 10 ccm |
| Petroleumäther | 5,3 ,, |
| Benzol | 3,5 ,, |
| Chloroform | 4,8 ,, |
| Aether | 3,8 ,, |

Wenn der in diesen Flüssigkeiten enthaltene gelöste Sauerstoff die Blattbildung des Zinks bedingte, so müsste die Erscheinung ausbleiben, wenn die Präparate im sauerstofffreien Zustande zur Anwendung gelangen. Der Versuch hat dies bestätigt. Es ist uns nicht gelungen, die Blattbildung unter einer Schicht frisch gereinigten, in einem Kohlesäurestrom destillirten Terpentinöls hervorzurufen, während dieselbe bei nachträglichem Zutritt von Sauerstoff sehr leicht erfolgte. Ebensowenig gelang der Versuch bei Anwendung von frisch

destillirtem Benzol; ein unter Luftzutritt begonnenes Zinkblättchen trieb Fortsätze in das Innere der Flüssigkeit, nachdem man in und über dem Benzol die Luft durch Wasserstoff verdrängt hatte.

Nach diesen Versuchen ist nicht daran zu zweifeln, dass freier Sauerstoff zur electrolytischen Blattbildung des Zinks an der Oberfläche von Zinksulfatlösungen nothwendig ist.

### II. Versuche mit Silberlösung.

Der am Anfange unserer Mittheilung citirte Versuch von F. Kohlrausch ist sehr leicht anzustellen. Die glänzenden Silberfäden bilden sich auf der Oberfläche aller ammoniakalischen Silberlösungen, mögen dieselben Chlorid, Sulfat, Nitrat, oder nur Oxyd enthalten, wenn sie nur stark verdünnt sind und die Stromdichte ausreichend gross ist; wir haben eine Lösung benutzt, welche nur 0,1 Proc. Silbersulfat und einen kleinen Ueberschuss Ammoniak enthielt. Der angewandte Strom hatte 60 Volt Spannung. Der Beschreibung, welche Kohlrausch von der Erscheinung geliefert hat, können wir zunächst nichts hinzufügen. Die hier beobachteten Gebilde unterscheiden sich von den bei Zinklösungen beobachteten nur dadurch, dass das abgeschiedene Silber ausserordentlich stark verzweigt ist.

13. Verwendet man zu dem Versuche eine concentrirte, etwa 20proc. Lösung von Silbernitrat, welche einen Ueberschuss von Ammoniak enthält, so genügt der Strom einer Thermosäule von 3 Volt, um bei einer den Zinkversuchen analogen Anordnung centimeterbreite runde weissglänzende Silberblätter rings um den Kathodendraht entstehen zu lassen. Dieselben sind den früher beschriebenen Zinkblättern ganz ähnlich, aber nicht so stabil wie diese; sie zerfallen ihrer grobkrystallischen Beschaffenheit wegen bei dem Emporheben leicht in Bruchstücke. Auch hier ist die metallische Oberfläche mit einer dünnen Schicht nicht benetzbarer Substanz überzogen, da sich ein daraufgebrachtes Wassertröpfchen nicht ausbreitet.

14. Versuche mit einer äusserst sorgfältig gereinigten ammoniakalischen Silbernitratlösung von 20 Proc. Gehalt ergaben, dass die Blattbildung auch bei dem Silber durch die

an der Oberfläche der Lösungen haftenden öligen Verunreinigungen bedingt wird. Wurde die gereinigte Oberflächenschicht mit dem Kathodendraht berührt, so gelang es bei 15 hintereinanderliegenden Versuchen nicht, eine Blattbildung herbeizuführen. Es entstanden radial um den Draht gefiederte Aggregate von grauem Silber sehr nahe der Oberfläche; dieselben sanken, wenn sie ein bestimmtes Gewicht erreicht hatten, schnell unter.

Die Oberfläche einer reinen Silberlösung nimmt sehr leicht Verunreinigungen auf; bisweilen schon nach 5 Minuten, sicherer nach halbstündigem Stehen trat bei erneuten Versuchen die Blattbildung ein, und bei einer absichtlichen Verunreinigung mit Terpentinöl gelang dieselbe in jedem Falle.

15. Wie mit Zinklösungen kann man auch mit Silberlösungen den Versuch so anordnen, dass die Blattbildung an der unteren Grenze der Flüssigkeit erfolgt, wenn nämlich Chloroform die untere Schicht bildet. Ebenso gelingt auch ohne besondere Schwierigkeit das Ueberwachsen schwebender Tropfen aus Chloroform und Benzol.

16. Die Frage, ob zur Bildung des Silberblattes freier Sauerstoff nothwendig ist, haben wir für concentrirte Lösungen nicht mit Sicherheit entscheiden können. In einer Luftatmosphäre entstand das Blatt jedenfalls leichter als in einer solchen von Wasserstoff; bisweilen entstand es aber auch in dieser ebenso wie im Vacuum; es ist bei den Versuchen äusserst schwierig, wenn nicht unmöglich, Spuren von Sauerstoff fernzuhalten. Bei der leichten Reducirbarkeit der ammoniakalischen Silberlösungen ist es auch nicht ausgeschlossen, dass hier noch besonders förderliche Umstände auftreten, welche bei der Zinklösung unwirksam sind. Für *verdünnte* Silberlösungen konnten wir die Wirksamkeit des Sauerstoffs direkt beweisen. Die Erscheinung von Kohlrausch zeigt sich nicht, wenn sich über der Silberlösung electrolytisches Wasserstoffgas befindet; es entstehen dann nur unter kräftiger Wasserstoffentwickelung nahe der Oberfläche stark gespannte Zweige von schwarzem Silber. Erst nach Zutritt von Luft breiten sich weisse Gebilde von spiegelndem Metall an der Oberfläche aus.

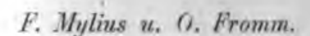
17. In unserer bisherigen Darstellung war immer nur

von glänzenden Metallblättchen die Rede. Bei näherer Betrachtung wird man aber zu der Anschauung geführt, dass zur Bildung der schwimmenden Blätter ausser den Metallen noch andere stromleitende Substanzen Veranlassung geben können.

Beobachtet man das Entstehen eines Silberblättchens in verdünnter Lösung unter einer äusserst dünnen Schicht von Terpentinöl, so bemerkt man, wie sich von der Spitze des Kathodendrahtes aus zunächst eine straff gespannte grünbraune Haut von amorpher nicht spiegelnder Beschaffenheit bildet, welche, sich mehr und mehr ausbreitend, in feine Zipfel auswächst. Nach wenigen Sekunden umgeben sich die Ränder der braunen Substanz mit glänzendem Silber; bald sind auch die grösseren Flächen davon durchdrungen. Das Gebilde erscheint jetzt ganz metallisch, nur an einzelnen Stellen deuten schwarze Rippen das ursprüngliche Material an, und an den weiterwachsenden Theilen breiten sich gelbbraune Spitzen aus, an welchen neues Silbermetall zum Vorschein kommt.

Wenn die Schicht Terpentinöl dicker ist (vielleicht 0,1 mm dick), so kommt das metallische Gebilde nicht mehr zu Stande, auch nicht, wenn man concentrirte Silberlösungen anwendet. Man erhält dann nur eine schwimmende braune Rosette der schon erwähnten Substanz, welche sich nach der Stromunterbrechung nur noch unwesentlich verändert. Bisweilen haftet an der Unterseite dieser Rosetten metallisches Silber.

18. Ueberschichtet man eine sehr verdünnte ammoniakalische Silberlösung, wie sie zu den Kohlrausch'schen Versuchen dient, mit gewöhnlichem unreinen Benzol und sendet bei der oft besprochenen Versuchsanordnung den Strom einer Thermosäule hindurch, so bemerkt man an der Berührungsstelle des Kathodendrahtes mit der Grenzfläche neben einigen Bläschen von Wasserstoff die Bildung einer kreisrunden schwärzlichen centimeterbreiten Scheibe, welche schnell entsteht und ausserordentlich dünn ist; die Stromstärke beträgt bei dem Versuch nur einige tausendstel Ampère. Falls die Abscheidung aus concentrirterer Lösung erfolgt, erscheint die Scheibe etwas weniger dunkel, und sie wird namentlich bei der Stromöffnung hellgrau, wobei sie sich etwas verkleinert.





‑m man die Concentration der Silberlösu
ı alle Uebergänge zwischen der schwarze
am Anfange des Abschnittes beschrieben
e herstellen; sieht man aber das letzter
Luft oder unter Benzol entstanden sein,
so bemerkt man hier häufig, von der
einen dunklen Stern, der sich nach der
scht und welcher offenbar aus einem
ubstanz gebildet wird.

t nach diesen Versuchen sehr wahrschei
allisirte Silber nicht befähigt ist an der
ıgen zusammenhängende Schichten zu bi
die Vermittelung einer fremden dunklen
g ist, welche leicht von der Verunrein
.

oeben besprochenen matten dunklen Schei
der Oberfläche *neutraler*, noch besser
Silbersulfatlösungen auf, wenn dieselben
'lüssigkeiten überschichtet sind. Benzol e
ksam; es giebt nur zu einer deutlichen W
ng Veranlassung. Löst man in dem B
Benzaldehyd, Terpentinöl oder Phenol a

streifens leicht isoliren und durch Waschen mit Alkohol vom anhaftenden Terpentinöl befreien.

Die Substanz ist an der Luft unveränderlich, in Wasser, Ammoniak, Cyankaliumlösung unlöslich; es liegt also weder Silberoxyd noch Stickstoffsilber vor; Salpetersäure löst die Substanz ohne Färbung auf; Silbersuperoxyd würde eine braune Lösung liefern. Verdünnte Schwefelsäure bewirkt sofort die Ueberführung in krystallisirtes Silber, wobei eine kleine Menge des Metalls in Lösung geht. Bei dem Erwärmen über 100$^0$ nimmt die Substanz prächtig glänzende Farben an, welche an die Anlauffarben der Metalle erinnern. Man unterscheidet blaue, rothe, gelbe Theile; es ist nicht unwahrscheinlich, dass hier Uebergänge zu den sogenannten allotropen Modificationen des Silbers stattfinden. Carey Lea[1], der Entdecker derselben, ist geneigt, ihre Verschiedenheiten wesentlich auf einen wechselnden Gehalt an Oxydul zurückzuführen. Bei starkem Erhitzen geht unsere Substanz in krystallisirtes weisses Silber über.

Wasserstoff wirkt auf die Substanz auffallend träge ein; bei 100$^0$ bewirkt er noch keine deutliche Reduction; ebensowenig gelingt es die Reduction auf electrolytischem Wege zu bewerkstelligen.

20. Nach unserer Auffassung liegt in der grünbraunen Substanz ein den Strom leitendes oxydirtes Silber vor, welches möglicherweise noch kleine Mengen von Harzsäuren einschliesst.

Verharztes Terpentinöl ist ein sehr starkes Oxydationsmittel; es ist als Ozonüberträger bekannt. Erwärmt man einen Tropfen des Oels auf einem Silberblech, so kann man auch hier leicht die Entstehung des braunen Oxydes beobachten; besonders charakteristisch für dasselbe ist das Auftreten der bunten Färbungen bei dem Erhitzen.

Die von uns beobachteten Substanzen stehen dem Silber noch insofern nahe, als sie electrisches Leitungsvermögen besitzen; bei Anwendung besonders grosser Mengen des Oxydationsmittels wird aber auch schlecht leitendes Material gebildet; dann nähert sich seine Zusammensetzung vermuthlich dem gewöhnlichen Silberoxyd, während man die besser leitende Substanz als Oxydul auffassen könnte. Die Frage nach der

---

1) Carey Lea, Phil. Mag. 5. p. 32, 337.

Existenz des Silberoxyduls ist bekanntlich noch immer streitig, jede Andeutung für die Existenz eines solchen verdient daher Beachtung. Bei der grossen Schwierigkeit, grössere Mengen der leitenden Substanz zu isoliren, haben wir auf die chemische Analyse derselben einstweilen verzichten müssen. Wir begnügen uns festzustellen, dass sie durch Oxydation entstanden, aber sowohl vom Silberoxyd als vom Silbersuperoxyd wesentlich verschieden ist; das letztere entsteht nach Schönbein als Endproduct der Oxydation des Silbers durch Ozon.

Dass das Silber bei Gegenwart von Ammoniak besonders zu Oxydationen geneigt ist, ist ebenfalls bekannt; auch die schwimmenden weissen Silberblättchen, welche man nach Kohlrausch's Verfahren unter der Mitwirkung von Oxydationsmitteln erhält, werden nach Stromschluss sogleich mit bräunlichem Oxyd überzogen.

Andere Ozonüberträger sind ausser den ätherischen Oelen noch Benzaldehyd, Phenol, Kresol etc., Stoffe, welche sonst durch ihr Reductionsvermögen ausgezeichnet sind. Auch diese Stoffe kann man mit Erfolg bei unseren Versuchen an Stelle von Terpentinöl anwenden. Tropfen von Benzaldehyd umwachsen leicht mit brauner stromleitender Substanz, welche keine Aehnlichkeit mit metallischem Silber hat. Dieselbe löst sich leicht bei Stromunterbrechung in dem flüssigen Oele auf.

Falls diese Mittel in sehr dünner Schicht wirken, werden auch hier wie bei dem Terpentinöl an Stelle des braunen Oxyds schwimmende Blättchen von glänzendem Silber gebildet. [1])

21. Da das Terpentinöl an sich sauerstofffrei ist, so kann man an diesem am besten den Nachweis führen, dass die Bildung der schwimmenden Oxydhäute durch den aus der Luft aufgenommenen Sauerstoff veranlasst wird. Wir haben zu diesem Zweck Parallelversuche gemacht einerseits mit sauerstoffhaltigem, andererseits mit sauersofffreiem, in einer Wasserstoffatmosphäre destillirtem Oel. Die Versuchsanordnung war

---

1) Von den Aldehyden ist es bekannt, dass sie sehr leicht auf die ammoniakalische Silberlösung reducirend wirken, und es könnte jemand der Ansicht sein, dass auch für die Blattbildung vielleicht das Reductionsvermögen wirksam sei; es ist daher nicht überflüssig zu bemerken, dass Acetaldehyd zu denjenigen Stoffen gehört, welche die Ausbreitung des Silbers nicht befördern.

in beiden Fällen die gleiche; im letzteren Falle arbeitete man aber völlig in einem Strome von Wasserstoffgas. Es ergab sich, dass die braune Substanz im ersteren Falle bei zahlreichen aufeinanderfolgenden Versuchen sich sofort auf der Silberlösung ausbreitete, bei der Benutzung des sauerstofffreien Terpentinöls aber in zehn hintereinanderliegenden Versuchen ausblieb; stets erfolgte hier die Abscheidung des sogenannten schwarzen Silbers als ein lockeres halbkugeliges Gebilde innerhalb der Flüssigkeit, und nur einmal, als der Versuch besonders lange ausgedehnt wurde, war eine schwache Ausbreitung erkennbar; auch hier ist auf die grosse Schwierigkeit hinzuweisen, welche die Entfernung der letzten Antheile Sauerstoff mit sich bringt.

Angesichts dieser Ergebnisse erscheint der Schluss gerechtfertigt, dass auch die Bildung der dunklen Scheiben unter Benzol, zumal nach dem Zusatz gewisser Oele, durch die Anwesenheit kleiner Mengen von Sauerstoff veranlasst werde.

Die Erscheinung der Blattbildung ist also, gerade so wie wir es bei dem Zink gefunden haben, auch bei dem Silber durch einen chemischen Process bedingt, in welchem die an der Oberfläche der Metalllösung haftende ölige Schicht den Sauerstoff liefert. Es erscheint daher vom rein chemischen Standpunkte aus verständlich, dass das Oxydationsproduct in unmittelbarer Nähe des wirkenden Körpers, also an der Grenzfläche der beiden Medien, zur Abscheidung gelangt.

22. Dass die von uns beobachtete braune Substanz auf dem Wege der Oxydation entstanden ist, wird nach den obigen Ausführungen niemand bezweifeln können. Es fragt sich jetzt noch, wie die Bildung der metallischen glänzenden Silberblätter zu Stande kommt. Wir haben die Ansicht gewonnen, dass auch das hier auftretende metallische Silber durch Oxydation entsteht. In welchem Sinne dies zu verstehen ist, ergiebt sich aus der Betrachtung des Materials, welches man bei Abwesenheit von Oxydationsmitteln an der Kathode erwarten sollte.

Die Silberlösungen, mit denen wir die meisten unserer Versuche angestellt haben, enthalten Ammoniak und sind so beschaffen, dass an einem eintauchenden Kathodendraht neben sich abscheidendem schwarzem Material auch Wasserstoff ent-

wickelt wird. Wir haben uns durch besondere Versuche überzeugt, dass das unter diesen Verhältnissen gewonnene „schwarze Silber“ viel Wasserstoff absorbirt enthält[1]) und dass die Beständigkeit der schwarzen Form gerade durch einen Gehalt an Wasserstoff bedingt wird. Der oft beobachtete spontane Uebergang dieser Substanz in weisses krystallisirtes Silber ist von einem Verlust von Wasserstoff begleitet; beschleunigt wird dieser Vorgang durch Oxydationsmittel, z. B. durch den freien Sauerstoff der Luft oder ähnliche Sauerstoffquellen. Bei dem Vorgange, dessen Besprechung uns hier obliegt, wird daher, falls das schwarze Silber vom Oxydationsmittel erreicht wird, weisses Silber gebildet werden, während der Wasserstoff zu Wasser verbrennt. Ein kleiner Ueberschuss des Oxydationsmittels wird zur Bildung des stromleitenden Oxyds führen. Auch für den Fall, dass das entstehende Silberblatt glänzend weiss erscheint, kann daher leicht eine kleine Menge Oxyd gegenwärtig sein, und es ist nicht unwahrscheinlich, dass gerade dieses Oxyd die Benetzung mit der öligen Substanz vermittelt und somit die Veranlassung zur Bildung des schwimmenden Silberblattes gibt.

23. Die Entstehung der oft genannten Oxydationsproducte kann man auch *innerhalb* einer verdünnten Silberlösung, sei sie schwach angesäuert oder ammoniakalisch, nachweisen, wenn man als Kathode ein Platinblech benutzt. Senkt man dasselbe im ausgeglühten und daher reinen Zustande in die Lösung und lässt einen mässig starken Strom wirken, so überzieht sich das Blech mit einer Schicht schwarzen wasserstoffhaltigen Silbers, welches an der Luft leicht in krystallisirtes Silber übergeht. Belädt man das Platinblech aber zuvor mit activem Sauerstoff durch Einreiben mit einer Spur Terpentinöl oder Benzaldehyd, so erhält man bei der Wirkung des Stromes homogene Schichten von Silberoxyden, welche mit den weiter oben genannten Stoffen nahe verwandt sind. Ausser braunen Substanzen bemerkt man buntschillerndes Material, welches, wie wir glauben, den sogenannten allotropischen Modificationen des Silbers entspricht. Der Reduction durch

1) Bei anderer Gelegenheit wollen wir auf diesen Gegenstand zurückkommen.

electrolytischen Wasserstoff setzen diese Stoffe grossen Widerstand entgegen, sie gehen aber bei dem Erwärmen oder unter dem Einfluss verdünnter Säuren leicht in krystallisirtes Silber über.

Die in dieses Gebiet gehörenden Erscheinungen sind gerade bei dem Silber überaus mannichfaltig und entbehren nicht der praktischen Bedeutung. Man gewinnt z. B. für die kürzlich erst von Lüdtke[1]) besprochene Frage der Entstehung der Silberspiegel auf Glas durch die Betrachtung der folgenden Versuche neue Gesichtspunkte.

24. Bringt man eine kleine Menge Silber, sei es in Form von Blech oder in Pulverform auf den Boden einer geräumigen electrolytischen Zelle, welche mit sehr verdünnter Silbersulfatlösung gefüllt ist, und leitet man mit Hilfe zweier in grossem Abstande angebrachter Electroden[2]) einen kräftigen Strom durch die Lösung, so nimmt auch das Silber, welches sich etwa in der Mitte zwischen den Electroden befinden mag, naturgemäss an der Electrolyse theil. Der der Kathode zugekehrte Theil dient als Anode, der entgegengesetzte als Kathode, die Mitte ist neutral. Oettel[3]) gedenkt, ähnliche Anordnungen bei der technischen Electrolyse zu benutzen; Drechsel[4]) verwerthete sie in der synthetischen Chemie; Lehmann[5]) vermochte nach dem erwähnten Princip unter dem Mikroskop Silberkrystalle in geschmolzenem Jodsilber wandern zu lassen. In unserem Falle breitet sich das der Anode zuwandernde Silber auf dem Boden des Glasgefässes in dünner Schicht aus; es entsteht ein spiegelblanker Ueberzug, dessen Fortschreiten man mit dem Auge verfolgen kann. Die mit dem Silber bedeckte Stelle des Glases kann nach einigen Minuten schon mehrere Quadratcentimeter betragen.

Derselbe Erfolg wird erreicht, wenn man als Zelle eine mit Silberanode und Lösung versehene Glasschale anwendet, auf deren Boden man die blanke Spitze eines sonst isolirten Kathodendrahtes fest aufsetzt. Ein Strom von 60 Volt Spannung,

1) Lüdtke, Wied. Ann. **50.** p. 678.

2) Die Anode aus Silber-, die Kathode aus Platinblech.

3) Oettel, Chem. Ztg. 1893. p. 1315. Nr. 73.

4) Drechsel, Chem. Ztg. 1893. p. 1418. N. 77.

5) Lehmann, Molecul. Physik. I. 846.

welchen man wirken lässt, kann dann die Bildung des silbernen Ueberzuges einleiten. Derselbe umgiebt den Draht nach allen Seiten, breitet sich später aber in der Richtung nach der Anode aus; wir haben so Ueberzüge von 20 qcm Oberfläche erreicht. Während des Wachsthums unterscheidet man drei verschiedene Producte, welche von der Peripherie aus in der nachstehenden Reihenfolge fortwährend in einander übergehen: 1. spiegelndes Silber, welches im durchfallenden Lichte schön blau erscheint, 2. eine braune Substanz, 3. körnig weisses anscheinend krystallisirtes Silber. Die Umwandlung der drei Producte, welche ein höchst interessantes Bild gewährt, hört mit der Unterbrechung des Stromes auf, und die Substanzen lassen sich, örtlich getrennt, noch nach Monaten auf der von der Flüssigkeit befreiten Schale wahrnehmen. Das blaue spiegelnde Silber haftet dem Glase ziemlich fest an; hinsichtlich der optischen Erscheinungen mag noch bemerkt werden, dass auch an einzelnen Stellen die Farben dünner Blättchen auftreten.

Die Ursachen dieser Form der Abscheidung sind von uns bis jetzt nicht mit voller Sicherheit ermittelt worden; wir nehmen aber an, dass auch hier die an der Glaswand haftenden Verunreinigungen eine entscheidende Rolle spielen, und dies um so eher, als wir zu bemerken glaubten, dass der Versuch besonders leicht gelingt, wenn die Glasfläche zuvor mit einer äusserst dünnen Schicht von Benzaldehyd versehen wird; aber auch dann macht man häufig vergebliche Versuche.

25. Spiegelnde Silberüberzüge an Glaswänden kann man auch erhalten, wenn man verdünnte Silbersulfatlösungen durch Zinkblech zersetzt. Man bringt dasselbe am besten so an, dass seine untere Kante den Bodenrand des cylindrischen Gefässes in zwei Punkten berührt; von der Berührungsstelle dehnen sich die entstehenden Silberspiegel nach oben hin aus.

Auch dieser Versuch gelingt nicht immer. Ebenso ist die zuerst von Fechner beobachtete Ausbreitung des Silbers auf der Oberfläche der Lösungen bei dem Ausfällen mit Zink schwieriger zu erreichen als bei der directen Electrolyse; zweifellos liegen in beiden Fällen aber die gleichen Ursachen vor. Auch bei der Herstellung von Silberspiegeln auf chemischem Wege ist häufig die Abscheidung des Metalls an der

Oberfläche der Flüssigkeit beobachtet worden. Hier wie in zahlreichen anderen Fällen, wo Niederschläge an der Oberfläche haften, spielen gewiss ebenfalls ölige Verunreinigungen eine entscheidende Rolle.

### III. Versuche mit weiteren Metalllösungen.

#### A. Kupfer.

26. Bei dem Kupfer erfolgt die Oberflächenabscheidung unter ganz ähnlichen Verhältnissen wie bei dem Silber, nur nicht ganz mit derselben Leichtigkeit.

Es ist ein überraschender Anblick, an der Oberfläche einer concentrirten ammoniakalischen Kupferchloridlösung glänzend rothe Kupferblätter zollweit hinschiessen zu sehen. Dazu ist ein Strom von grösserer Spannung erforderlich; verwendet man als Stromquelle eine Thermosäule, so findet die Ausbreitung schwieriger statt.

Wie das Chlorid sind auch Sulfat und Nitrat, jedoch nur in ammoniakalischer Lösung, anwendbar. Besonders leicht tritt die Abscheidung aber ein, wenn die Lösung Chlorür enthält.

Selbst auf stark verdünnten Lösungen werden durch hoch gespannte Ströme glänzende Kupferblättchen gebildet, welche aber entsprechend den Kohlrausch'schen Versuchen beim Silber dünn und stark verzweigt sind.

Hinsichtlich der Verunreinigungen der Oberflächen gilt die Auffassung, welche wir bei den eben beschriebenen Versuchen gewonnen haben. Eine Mitwirkung des freien Sauerstoffs haben wir weniger bestimmt nachweisen können als bei dem Silber. Auch hier wurde beobachtet, dass bei Gegenwart von Oxydationsmitteln (z. B. Terpentinöl) das sich ausscheidende Metall so stark oxydirt werden kann, dass das entstandene Kupferoxyd die Unterbrechung des Stromes veranlasst.

27. Auch die glänzenden Kupferblätter sind häufig nicht frei von einem dünnen schwärzlichen Ueberzuge, welcher sich darauf vom Kathodendraht aus radial verbreitet. Die Verhältnisse liegen genau wie bei dem Silber.

Arbeitet man unter einer Schicht Benzol, so vermag man in ganz verdünnter ammoniakalischer Lösung, welche kaum

erscheint, mit schwachen Strömen schwarze runde
zu erzeugen.

er Lösung, welche 0,04 Proc. Kupfer enthielt, ge-
r mit einem Strome von 1 bis 2 Milliampère in
n Minute Scheibchen von 0,5 bis 1 qcm Oberfläche.
e Scheibchen aus homogenem Kupfer bestehen, so
sich daraus eine Dicke von etwa 0,00004 Millimeter.
edoch sicher, dass bei diesem Versuche die untere
r die Dicke solcher Scheibchen noch bei weitem
cht worden ist.

ndet man zu dem Versuche concentrirte Lösungen,
ie Scheibchen dicker und braun aus, und man kann
gerung der Concentration, ähnlich wie bei dem
kupferrothen Scheiben gelangen.

unklen Kupferscheibchen lösen sich nach der Strom-
ung in der Flüssigkeit auf; enthielten sie rothes
erfolgt ein Zerfall, indem die schwarzen Theile
chwinden.

htlich der schwarzen Ausbreitungen wirkt auch hier
angesäuerte Sulfatlösung wie die ammoniakalische
nit der ersteren gelang es aber niemals metall-
schwimmende Blätter zu gewinnen.

der Richtung zur Anode; nach einigen Augenblicken nehmen sie die entgegengesetzte Richtung nach oben; sie erleiden mit der verdünnteren Flüssigkeit augenscheinlich einen Auftrieb; an der Oberfläche angekommen breiten sich die Cadmiumzweige nun rapide in radialer Richtung aus, verlieren dabei aber ihren Zusammenhang; das schwarzgraue Material wird plötzlich weiss; die gebildeten Cadmiumkryställchen stieben auseinander und fallen als Metallregen zu Boden.

Unter einer Decke von Benzol erhält man leichter zusammenhängende Cadmiumhäute, dieselben haben aber immer eine runzelige und matte Oberfläche.

Auch bei dem Cadmium haben sich zur Abscheidung der schwimmenden Blätter wie bei dem Silber und Kupfer, ammoniakalische Lösungen am besten bewährt.

Mit Hülfe mässig grosser Stromdichte erhält man unter den bekannten Bedingungen weiss glänzende Metallblätter. Zum sichern Gelingen der Versuche kann man sich mit Vortheil der kleinen schon bei dem Zink erwähnten schwimmenden Silberbleche bedienen.

Lässt man die Ausbreitung am Kathodendraht unter Benzol vor sich gehen, dem zweckmässig eine kleine Menge Terpentinöl hinzugefügt wird, so bemerkt man an Stelle von metallischem Cadmium eine blauschwarze Membran, welche sich schnell ausbreitet; bei der Stromunterbrechung ist gewöhnlich keine Aenderung der Färbung zu bemerken, bei erneutem Stromschluss erhält das Gebilde aber plötzlich Metallglanz; bisweilen tritt diese interessante Veränderung auch bei der Stromöffnung ein; wir halten die blauschwarze Substanz für niedrige Oxydationsstufen des Cadmiums, welche mit schwarzem wasserstoffhaltigen Cadmium untermischt sind, und glauben, dass zwischen diesen Substanzen chemische Reactionen vor sich gehen können, welche zur Bildung metallischen Cadmiums führen.

An den dunklen Membranen ist niemals die geringste Wasserstoffentwickelung bemerkbar; sobald aber die Ueberführung in Metall vollendet ist, wird dasselbe vom Wasserstoff durchdrungen, und zahlreiche Gasblasen treten durch die Benzolschicht.

29. Das Cadmium besitzt auch, wie das Silber, die Fähig-

keit, an Glasflächen entlang zu wachsen; wir haben diesen Vorgang jedoch noch nicht eingehender verfolgt.

30. Aber noch eine andere wichtige Erscheinung tritt hier auf, welche nicht übergangen werden darf. Das Gewebe, aus welchem die blauschwarzen Cadmiummembranen bestehen, ist häufig besonders locker.

Man beobachtet nun, dass diese Gebilde sich bei der Stromunterbrechung plötzlich zusammenziehen. Die unter dem Einfluss des Stromes straff gespannte Haut büsst ihre Spannkraft ein und schrumpft zusammen, um bei erneutem Stromschluss wieder gespannt zu werden. Diese Erscheinung ist zwar bei anderen Metallen auch zu beobachten, jedoch nicht so deutlich wie bei dem Cadmium. Es scheint, dass man es hier mit einer Spannung zu thun hat, welche von der Potentialdifferenz der Electroden abhängt, ganz ähnlich den Capillarerscheinungen, welche bei der Polarisation des Quecksilbers beobachtet werden.

Andererseits ist kaum daran zu zweifeln, dass die an schwimmenden Cadmiumhäuten festgestellte Spannung in einfacher Beziehung steht zu den Spannungs- und Bewegungserscheinungen, welche man innerhalb verdünnter Metalllösungen an den electrolytisch sich abscheidenden schwarzen Aestchen wahrnehmen kann und deren Bekanntwerden wir den Untersuchungen von F. Kohlrausch[1]) verdanken.

### C. Cobalt, Nickel, Eisen, Antimon.

31. Gesättigte Cobaltsulfatlösung ist die geeignete Flüssigkeit zur Oberflächenabscheidung des Cobalts unter Anwendung einer Cobaltanode. Man erhält mit Strömen von wenigen Volt Spannung nicht allzu schwierig glänzende Blätter von sprödem Cobalt, welche einigermaassen den Zinkblättern ähnlich sind.

32. Eisen konnte nur ein einziges Mal als zusammenhängendes Blech an der Oberfläche einer Oxydulsulfatlösung erhalten werden; der Versuch gelingt jedenfalls ungleich schwieriger als bei dem Cobalt.

Mit Nickel haben wir bisher nur vergebliche Versuche gemacht.

1) F. Kohlrausch, Sitzungsber. d. Würzburger Phys. med. Gesellschaft. p. 45. 1885.

33. Aus einer concentrirten mit verdünnter Salzsäure hergestellten Lösung von Antimontrichlorid erhält man leicht bei mässigen Stromdichten zusammenhängende schwimmende Blätter. Man wird nicht annehmen dürfen, dass hier reines Antimon vorliegt. Bekanntlich hat Gore[1]) gefunden, dass bei der Electrolyse ähnlicher Lösungen ein dichtes Material entsteht, welches neben dem Metalle noch 5 bis 20 Proc. Chlorid enthält; wegen seiner Eigenschaften hat es den Namen explosives Antimon erhalten. Unsere Antimonblätter sind chemisch nicht weiter untersucht worden.

Auch da wo dies nicht besonders gesagt worden ist, haben wir bei unseren Versuchen stets lösliche Anoden benutzt, welche den abzuscheidenden Metallen entsprachen. In den Lösungen von Gold und den Platinmetallen tritt selbst unter diesen Umständen bei grösseren Stromdichten an der Kathode vorwiegend Wasserstoff auf; der Grund dafür, dass in diesen Fällen die Bildung schwimmender Metallblätter niemals beobachtet werden konnte, liegt vermuthlich in der schwierigen Oxydirbarkeit dieser Metalle. Ebenso bemerkenswerth ist es, dass sich auch Lösungen der Metalle, welche Cyankalium enthielten, zu unseren Versuchen nicht verwenden liessen, obwohl gerade diese in anderen Fällen so leicht zusammenhängende Metallschichten liefern.

Wir zweifeln nicht daran, dass ein eingehenderes Studium noch für zahlreiche Metalle die Bedingungen feststellen wird, unter welchen sie sich, an Oberflächen haftend, in zusammenhängenden Schichten niederschlagen lassen. Auf andere als die oben erwähnten Metalle einzugehen haben wir vermieden; die aufgeführten Fälle sind einander analog und daher genügend, das Wesen der Erscheinung zu charakterisiren.

## IV. Blattbildung nichtmetallischer Substanzen.

### A. Sulfidblätter.

34. Gesättigte Kupfersulfatlösung wird mit einer Mischung aus Benzol und Schwefelkohlenstoff übergossen, welche etwas Schwefel gelöst enthält. Man benutzt den Strom einer Thermosäule und durchbricht (bei Anwendung einer Kupferanode) mit

1) Gore, Jahresber. d. Chem. p. 162. 1862; p. 233. 1863.

dem Kathodendraht soeben die Grenzfläche. An Stelle metallischen Kupfers tritt hier sehr leicht ein zusammenhängendes schwimmendes Blatt von schwarzem Schwefelkupfer auf, dessen Peripherie sich nur vorübergehend mit rothem Kupfer umkleidet. Die Analyse solcher Blätter ergab einen Gehalt von 21,7 Proc. Schwefel; das Material entspricht also annähernd dem Kupfersulfür $Cu_2S$, welches 20,2 Proc. Schwefel verlangt.

Mit dem Schwefel der öligen Schicht ist hier also eine ähnliche Reaction eingeleitet worden, wie in dem bei dem Silber erwähnten Falle mit dem Sauerstoff.

Bläst man auf eine ammoniakalische Kupferlösung, auf welcher sonst nur mit starken Strömen schwimmende Blätter erzeugt werden können, ein wenig Schwefelammonium, so bildet sich an der Oberfläche eine sehr dünne irisirende Haut von Kupfersulfid. Sobald der von einer Thermosäule gespeiste Kathodendraht damit in Berührung kommt, findet dort sogleich eine centimeterweite Ausbreitung zusammenhängenden Materials statt; das schwimmende Blatt ist glänzend weiss und besteht vermuthlich aus Kupfersulfür; nach einigen Sekunden, wenn das Blatt eine gewisse Grösse erreicht hat, findet vom Kathodendraht aus eine zweite Ausbreitung statt, welche an der unteren Fläche der ersten entlang wächst; diese besteht aus metallischem Kupfer, wie die Farbe des Gebildes erkennen lässt.

Aehnliche Wahrnehmungen kann man mit Silberlösungen machen.

Wenn man erwägt, dass die Sulfide des Kupfers den Strom leiten, erscheint diese Beobachtung erklärlich. Das entstandene Kupfersulfür ist ein Reactionsproduct des electrolytisch ausgeschiedenen Kupfers mit dem Sulfid ($CuS + Cu = Cu_2S$). Erst nachdem diese Reaction vollendet ist, kann eine weitere Anlagerung von metallischem Kupfer stattfinden.

Auch Halogene können zur Blattbildung an der Grenzschicht Veranlassung geben.

35. Wird eine sehr verdünnte Auflösung von Jod in Benzol auf Silbersulfatlösung geschichtet, so bildet sich an der Berührungsfläche eine äusserst feine Haut von Jodsilber, welches den Strom leitet. Infolgedessen führt ein an diese Stelle gebrachter Kathodendraht sogleich zur Ausbreitung metallischen Silbers an der Grenzfläche.

36. Hinsichtlich der bei den Versuchen über das Zink gemachten Erfahrung, dass der freie Sauerstoff (wie oben der Schwefel) zur Blattbildung Veranlassung giebt, mag hervorgehoben werden, dass die Oxyde des Zinks Leiter sind. Ob es, wie Berzelius annahm, ein Suboxyd des Zinks giebt, erscheint noch fraglich; reines Zinkoxyd verhält sich wie ein metallischer Leiter; berührt man ein Stück desselben, welches sich in einer Metalllösung befindet, mit einem Kathodendraht, so überzieht es sich sogleich mit einer Schicht des ausgefällten Metalls. Ebenso wie das reine chemische Präparat verhält sich der in der Natur vorkommende krystallisirte Zinkit.

### B. Blattbildung an der Anode.

37. Dass die Fähigkeit, sich bei der Electrolyse der Lösungen in Form von schwimmenden Blättern abzuscheiden, nicht auf die Metalle beschränkt ist, beweisen ausser den bei dem Silber besprochenen Erscheinungen auch die Kupfersulfürblätter. Es bleibt nun noch übrig einige Beobachtungen anzuführen, nach welchen ähnliche Blattbildungen auch gelegentlich an der Anode auftreten.

Das Blei gehört zu denjenigen Metallen, welche an der Kathode zwar leicht in Krystallen, aber schwer in zusammenhängenden Massen ausgeschieden werden; demgemäss blieb auch bei vielfachen Versuchen die Bildung schwimmender Metallblätter aus. Um so interessanter war es uns, dass das Bleisuperoxyd, welches sich aus concentrirter Bleiacetatlösung an der Anode abscheidet, sehr leicht die Form eines schwimmenden Blattes annimmt, wenn man die frühere Versuchsanordnung umkehrt und als Kathode ein breites Blech, als Anode einen Platindraht benutzt, welcher die oberste Schicht der Lösung berührt. Die Spannung unserer Stromquelle betrug 6 Volt, die Stromstärke wuchs von etwa 0,001 A. bis 0,03 A. an.

In diesem Falle ist die Mitwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs ausgeschlossen, da das Bleisuperoxyd bereits ein damit gesättigtes Oxydationsproduct darstellt. Dementsprechend gelang die Blattbildung auch in einer Wasserstoffatmosphäre.

Dass das Anhaften des Niederschlages an der Oberfläche durch die flüssigen Verunreinigungen derselben verursacht wird,

ir nicht direct beweisen, da es uns nicht g
so weit zu reinigen, dass die Blattbildu
s Verhalten aufgesprengten Wassers, v
pfen auf dem schwimmenden Blatte steh
die Verunreinigungen deutlich erkennen;
s kaum bemerkt zu werden, dass das Blatt
Bleiacetatlösung benetzt ist. Die wässeri
der oberen Fläche durch eine mit Wa
Verunreinigung verdrängt worden.
em der Strom geschlossen worden ist, er
es Blattes mehrere Minuten; im Anfang
Auftreten kleiner Sauerstoffbläschen und
s Superoxyds in lockeren mit der Lösu
assen; allmählich bildet sich daraus eine
äche trockene Scheibe, und diese wächs
der Peripherie weiter aus, zunächst k
nodendraht, später sich auf die Kathod
Man kann den Versuch so einrichten, dass
im Gefässe mit einer 0,1 mm hohen Bleis
deckt wird. Auch hier findet ein nach
sthum nur in ganz beschränktem Maass
Schichten von Terpentinöl oder Benzol

[redacted]



superoxydtheilchen gebildet wird; diese Theilchen werden von der Lösung, in welcher sie sich befinden, ebenfalls nach dem Gefässrand hingezogen, sie wandern dem Blattgebilde vorauf und bezeichnen den Weg, welchen dasselbe thatsächlich einschlägt. Es ist daher nicht unwahrscheinlich, dass die braune Scheibe erst durch das gegenseitige Aneinanderwachsen bereits vorhandener suspendirter Theile gebildet wird.

### Zusammenstellung der Resultate.

1. Oxydirbare Metalle wie Zink, Eisen, Cobalt, Cadmium, Kupfer, Silber, Antimon, haben die Fähigkeit, bei der electrolytischen Abscheidung sich an der Oberfläche ihrer Salzlösungen in schwimmenden zusammenhängenden Blättern auszubreiten.

2. Die Ausbreitung wird durch zwei Factoren bedingt, nämlich erstens durch das Vorhandensein einer mit Wasser nicht mischbaren Verunreinigung und zweitens durch die chemische Wirkung anwesenden Sauerstoffs. Für den letzteren können auch Schwefel oder Halogene eintreten.

3. Für die Ausbreitung der Metalle an der Grenzfläche der beiden Medien ist die Dicke der öligen Schicht ohne wesentliche Bedeutung.

4. Die Richtung der Grenzfläche übt auf die Erscheinung keinen merklichen Einfluss aus; die Ausbreitung erfolgt daher auch, wenn das eine Medium in der Form von Tropfen vorliegt.

5. Stromleitende Oxyde und Sulfide besitzen die Fähigkeit, sich an der Grenzfläche auszubreiten, so z. B. die niedrigen Oxydationsstufen des Silbers und des Cadmiums, das Bleisuperoxyd, das Kupfersulfür.

6. Das Wachsthum der schwimmenden Blätter wird durch die capillaren Anziehungen beeinflusst, welche die Theile der Flüssigkeit erfahren, aus der sich der Niederschlag absetzt.

7. An den schwimmenden Blättern beobachtet man während des Stromdurchganges häufig eine Spannung, welche bei der Stromunterbrechung aufhört und anscheinend von der Potentialdifferenz abhängig ist wie die Oberflächenspannung des Quecksilbers bei seiner Polarisation.

Charlottenburg, den 4. Januar 1894.

---

## Ueber die sogenannte Schichtung
## athodenlichtes inducirter Entladungen;
### von E. Goldstein.

tzungsber. der physik.-math. Klasse zu Berlin am 28. Juli 1892, mitgetheilt vom Hrn. Verf.)

---

Kathodenlicht Geissler'scher Röhren sondert sich
h scheinbar in drei Schichten von verschiedenem
In verdünnter Luft z. B. folgt auf eine unmittelbar
ıthode beginnende chamoisgelbe helle Schicht, deren
wöhnlich geringer als 1 cm erscheint, eine licht-
e Schicht, die man bei hinreichender Gasverdünnung
bis zu etwa 4 cm beobachten kann. Diese Schicht
fast allen Autoren als lichtlos beschrieben und z. B.
kes ausdrücklich als *dark space*, von deutschen
ıls dunkler Raum bez. dunkler Kathodenraum be-
Wiederholt habe ich darauf hingewiesen, dass ein
iches Leuchten (in verdünnter Luft von blauer Farbe)
Raume sich zeigt. Dasselbe tritt namentlich hervor,
das Licht der angrenzenden hellen Schichten durch

des Kathodenlichtes. Die Farbe und die Helligkeit der dritten Schicht sind unter verschiedenen Versuchsbedingungen nicht ganz constant. Ihre grösste absolute Helligkeit, gemessen durch die Lichtemission gleicher Gasvolumina, besitzt sie bei relativ hohen Dichten, in denen sie nur eine dünne Lichthaut an der Kathode bildet. Mit abnehmender Gasdichte nimmt ihre Dicke stetig zu, gleichzeitig die absolute Helligkeit stetig ab. Sehr viel langsamer nimmt die absolute Helligkeit des Lichtes der zweiten Schicht mit zunehmender Evacuation ab, sodass also die relative Helligkeit der dritten Schicht gegen die zweite mit zunehmender Evacuation sich vermindert. Schliesslich wird die anfangs bedeutend überwiegende Helligkeit der dritten Schicht geringer als die der zweiten. Dieser Gang spielt bei weiterhin zu erwähnenden Erscheinungen eine Rolle. Die Farbe der dritten Schicht nähert sich einem reinen Blau um so mehr, je grösser die Entladungsdichte ist; bei geringerer Entladungsdichte wird das Licht violettblau, dann indigofarben und selbst röthlich.

Die gewöhnliche Auffassung dieses Schichtungsphänomens ist nun die, dass die drei Schichten Theile einer und derselben Strahlung sind und dass, entsprechend ihrer Bezeichnung als Schichten, jede voraufgehende nur bis dahin reicht, wo die folgende beginnt. Bereits 1886 zeigte ich jedoch in den Sitzungsberichten der Akademie[1]), dass wenigstens die sogenannte „erste Schicht" keine Schicht im Sinne dieser Auffassung sein kann; denn meine Versuche ergaben, dass sie nicht blos bis dahin reicht, wo die zweite Schicht zu beginnen scheint, sondern dass sie, entgegen dem unmittelbaren Aussehen, tief in die beiden anderen Schichten hineindringt. Ferner ergab sich, dass ihre Eigenschaften, namentlich die Art ihrer Ausbreitung, so absolut verschieden von denen des übrigen Kathodenlichtes sind, dass die beiden anderen Schichten unmöglich als Fortsetzung der Strahlen der ersten Schicht angesehen werden können. Endlich lässt sich die erste Schicht von den beiden anderen ganz gesondert darstellen. Aus der Gesammtheit dieser Ergebnisse folgte, dass die erste Schicht ein besonderes eigenartiges Strahlungssystem darstellt.

---

1) Goldstein, Sitzungsber. d. Berl. Akad. 1886, p. 691.

**Seitdem dieser Nachweis gelungen, hielt ich es für wahrscheinlich, dass auch die beiden anderen Schichten besondere Strahlungen oder allgemeiner Lichtarten darstellen, welche einander durchdringen, aber dabei ihre besonderen Eigenschaften behalten. Ueber die Bestätigung dieser Vermuthung möchte ich heute berichten.**

**Der gesuchte Nachweis gelang mir durch die Benutzung concaver, regelmässig, z. B. als Kugelkappen geschliffener Kathoden. Diese Kathodenformen haben die Eigenschaft, die Strahlen der zweiten Schicht in ein helles, konisch convergentes Bündel zu concentriren, die geometrische Vertheilung des Lichtes der dritten Schicht dagegen ungeändert zu lassen. Vermöge der grossen Helligkeit, welche die Strahlen durch ihre Concentration erlangen und ver**möge der scharfen Begrenzung des Concentrationskegels wird es deutlich erkennbar, dass die Strahlen der zweiten Schicht, zunächst also bei concaven Kathoden, *sich in die Masse der dritten Schicht hinein fortsetzen und die letztere in ihrer ganzen Dicke, bis an ihre äussere Grenze, durchdringen.*

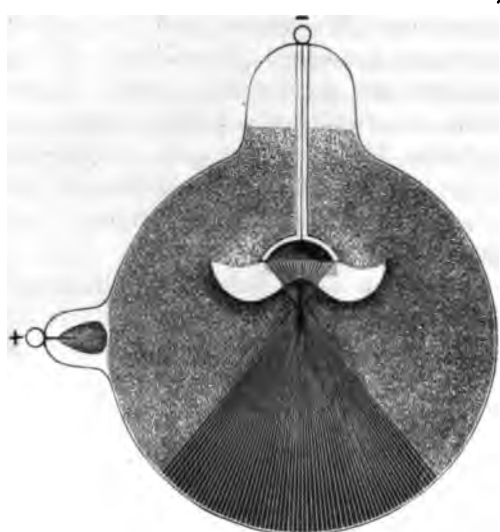


Fig. 1.

Andererseits nimmt man aber auch wahr, dass die Strahlen der zweiten Schicht nicht erst da beginnen, wo die erste Schicht aufzuhören scheint, sondern dass die Strahlen der zweiten Schicht ebenfalls *schon unmittelbar an der Kathodenoberfläche ihren Ursprung nehmen.* Sie durchdringen sich also im Beginne ihres Verlaufes ebenso mit der ersten Schicht, wie weiterhin mit der dritten. Fig. 1 zeigt eine Zeichnung eines solchen Strahlenkegels bei einer an der Convexseite isolirten

Kugelschale.[1]) Die Strahlen erscheinen, wo sie innerhalb der dritten Schicht verlaufen, ähnlich wie optische Strahlen in einem etwas trüben Medium. Ihre Farbe ist bei verdünnter Luft dort wasserblau, während die dritte Schicht selbst ein anderes Blau oder mehr röthliche Farbe zeigt. Die Strahlen der zweiten Schicht breiten sich innerhalb wie ausserhalb der dritten Schicht geradlinig aus; nur wenn sie auf eine feste Wand treffen, enden sie daselbst; sie convergiren bei concaven Kathoden bei nicht zu hohen Verdünnungen ungefähr nach dem Krümmungsmittelpunkt der Kathode und gehen dann wieder in einen divergenten Kegel auseinander. Bei zunehmender Gasverdünnung rückt die Kreuzungsstelle der Strahlen über den Krümmungsmittelpunkt hinaus, ihre Convergenz wird etwas geringer. Geht man von stark gekrümmten concaven Kathodenschalen successiv zu schwächer gekrümmten über, so gelangt man dazu, die Fortsetzung der Strahlen der zweiten Schicht durch die dritte hindurch auch bei ebenen Kathoden, ebenso bei convexen, also ganz allgemein, zu erkennen. Ist die Kathode z. B. eine ebene Kreisplatte, so fasst das durch die Erscheinungsbilder der concaven Kathode geschulte Auge mit Leichtigkeit zunächst bei geringen Gasdichten die in der dritten Schicht verlaufende wasserblau erscheinende Fortsetzung des leuchtenden Kegelstumpfes der zweiten Schicht auf. Ebenso kann man die Erscheinung, wenn man erst darauf aufmerksam geworden, an jeder Drahtkathode wahrnehmen, wo von jedem Punkt der Oberfläche ein Strahl der zweiten Schicht sich bei hinreichender Evacuation durch die dritte hindurch bis zur Gefässwand fortpflanzt. Bei zunehmender Evacuation nimmt bekanntlich die Dicke der zweiten Schicht zu, von unmessbar geringer Dicke bis, wie ich eingangs erwähnte, zu einer Dicke von schliesslich mehreren Centimetern, und vermindert sich wieder bei zunehmender Gasdichte. Im Sinne der früheren Auffassung müsste man annehmen, dass hierbei die die zweite

1) Dass durch Anwendung von concaven Kathoden Concentrationen des Kathodenlichtes und seiner Wirkungen erzielt werden, ist an sich natürlich nicht neu; unbeachtet war aber bei den früheren Beobachtungen geblieben, dass die Concentration sich nur auf einen einzigen Bestandtheil des Kathodenlichtes bezieht, der dadurch sich von dem übrigen Lichte qualitativ sondert.

Schicht bildenden Strahlen wirklich eine Verlängerung oder Verkürzung erfahren; im Sinne der hier vertretenen Auffassung behalten die Strahlen der zweiten Schicht, wenn wir uns z. B. ein vom Kathodenlicht bis zur Wandung erfülltes Gefäss denken, hierbei identische Länge und nur die dritte Schicht gleitet längs der Strahlen der zweiten hin und her.

Durch die bisherigen Ergebnisse verlieren die Bezeichnungen „erste, zweite, dritte *Schicht*" ihre eigentliche Bedeutung, da es sich nicht mehr um aneinander stossende, aneinander geschichtete Gebilde, sondern um Lichtemissionen handelt, die einander völlig durchdringen und im grössten Theil des Kathodenlichtes alle drei den nämlichen Raum occupiren. Ich will indess trotzdem für den vorliegenden Aufsatz die bisherige Bezeichnung als Schichten noch beibehalten, weil eine neue zweckmässige Nomenclatur, wie ich glaube, noch Rücksicht zu nehmen hat auf andere neue Strahlungen des Entladungslichtes, von deren Beschreibung ich heute noch absehe.

Das Eindringen der zweiten Schicht ist nicht bei allen Gasdichten gleich deutlich unmittelbar wahrzunehmen. Dies hängt mit der oben erwähnten Erscheinung zusammen, dass die relative Helligkeit der dritten Schicht gegen die zweite bei höherer Dichte viel stärker ist als bei geringerer, wo die Helligkeit der zweiten Schicht schliesslich überwiegt. Bei geringer Gasdichte ist daher die Fortsetzung der blauen Strahlen in die dritte Schicht hinein viel leichter unmittelbar wahrzunehmen, als bei höherem Druck. Es kann selbst kommen, und das ist z. B. der Fall bei den Gasdichten, die für Spectralröhren oder für als blosse Zierröhren gearbeitete Gefässe angewandt werden, dass die in der dritten Schicht thatsächlich eingebettet liegende Fortsetzung der Strahlen zweiter Schicht von der ersteren so überglänzt wird, dass man ausserhalb der zweiten Schicht, jenseits der inneren Grenze der dritten, unmittelbar nur das Licht der dritten wahrnimmt. Aber selbst in diesem Falle kann man sich von dem wirklichen Vorhandensein der Strahlen zweiter Schicht in der ganzen Dicke der dritten überzeugen, indem man das Kathodenlicht einfach durch ein blaues Glas von geeigneter Nuance betrachtet, welches die optischen Strahlen des Lichtes zweiter Schicht besser durch-

lässt, als die mehr röthlichen Strahlen der dritten Schicht. Man kommt so zu dem Schlusse, dass auch schon bei den stärksten Drucken, bei denen Kathodenlicht auftritt, die Strahlen der zweiten Schicht in der ganzen Dicke der dritten vorhanden sind. —

Die dritte Schicht erschien bei früheren Untersuchungen stets als die Hanptmasse des Kathodenlichtes; alle am Kathodenlicht beobachteten Wirkungen und Eigenschaften wurden daher meist ohne weiteres als Eigenschaften der dritten Schicht angesehen, gegen welche die scheinbare Ausdehnung der beiden anderen Schichten so sehr zurücktrat. Zu diesen Eigenschaften des Kathodenlichtes gehören ausser der geradlinigen Ausbreitung die Fähigkeit an der Glaswand da, wo das Kathodenlicht auf sie fällt, helle Phosphorescenz zu erregen, die Fähigkeit an den bestrahlten Flächen auch starke Erwärmung zu erzeugen, die deflectorische Ablenkung des Lichtes durch eine zweite Kathode u. a.

Nachdem sich nun gezeigt hat, dass sich zweite und dritte Schicht in der ganzen Dicke der letzteren durchdringen, dürfen wir nicht mehr alle, sei es an der äusseren Grenze, sei es im Innern der dritten Schicht beobachteten Wirkungen ohne weiteres auf die letztere zurückführen, sondern es fragt sich, wie die eben genannten Eigenschaften des Kathodenlichtes sich zwischen die zweite und die dritte Schicht vertheilen.

Sehr leicht ist nun zu erkennen, dass die dritte Schicht gar nicht oder nur in äusserst geringem Maasse die Fähigkeit besitzt, Phosphorescenz der Gefässwand hervorzurufen, und dass die helle Phosphorescenz, welche durch das Kathodenlicht verursacht zu werden pflegt, dort auftritt, wo die Strahlen der zweiten Schicht, vor oder nach der Durchdringung der dritten, die Wand treffen. Am frappantesten constatirt man letzteres bei Benutzung der concaven Kathoden, z. B. einer Kugelkappe in einem kugelförmigen Glasgefäss. Ist die Convexseite der Kathode isolirt, so phosphorescirt die Glaswand bei geringer Gasdichte intensiv leuchtend in einer scharf begrenzten Kreisscheibe, die den Durchschnitt der Wandung mit dem Strahlenkegel der zweiten Schicht bildet, welcher letztere durch Helligkeit und Farbe sich bis zu äusserst geringen Gasdichten von dem umgebenden Theil der dritten Schicht abhebt. Rings

um die intensiv helle Scheibe bespült die dritte Schicht weithin die Gefässwand, aber das Leuchten der nur von der dritten Schicht berührten Flächen ist so ausserordentlich matt, dass noch zu untersuchen ist, ob es nicht überhaupt blos auf Reflexen beruht. Ganz analog verhält es sich mit den intensiven Wärmewirkungen des Kathodenlichtes; die Glaswand wird brennend heiss, wo die Strahlen der zweiten Schicht auf sie treffen; die Wandung bleibt kühl, wo sie nur vom Lichte der dritten Schicht bespült wird. —

Auf die geradlinige Ausbreitung des Kathodenlichtes hat man hauptsächlich aus der Beobachtung der Schattenphänomene geschlossen, welche im Phosphorescenzlicht auftreten, wenn ein fester Körper zwischen Kathode und Glaswand angebracht wird.

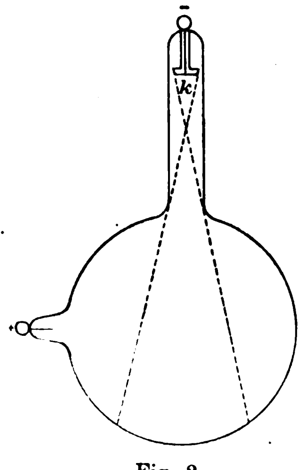


Fig. 2.

Wenn nun das Phosphorescenzlicht nicht von der dritten Schicht erzeugt wird, so werden auch die im Phosphorescenzlicht beobachteten Schatten nicht von der dritten Schicht hervorgebracht; also beweisen die Schatten auch nicht die Geradlinigkeit der letzteren. Ob die dritte Schicht um die Ecke gehen kann, lässt sich ebenfalls nicht aus den Phosphorescenzerscheinungen schliessen, die an der Ecke scharf abschneiden, sondern die dritte Schicht selbst muss daraufhin untersucht werden. Hittorf macht allerdings Angaben, aus denen man schliessen kann, dass er auf Grund directer Beobachtung das Herumgehen der dritten Schicht um Ecken leugnet.

Dem gegenüber ergeben meine Versuche, dass die bisher der dritten Schicht zugeschriebene Eigenschaft der geradlinigen Ausbreitung nur den Strahlen der zweiten Schicht zukommt, dass hingegen die dritte Schicht sich auch in geradlinig von der Kathode aus nicht erreichbare Räume ausbreitet und um Ecken und Biegungen der Entladungsgefässe sich fortpflanzt. Setzt man z. B. die ebene kreisförmige, oder als Kugelkappe

gestaltete concave Kathode *k* in den cylindrischen Hals eines sonst kugelförmigen Entladungsgefässes (Fig. 2), so lässt sich von *k* aus in die rechts und links von den gestrichelten Grenzen gelegenen Kappen keine Gerade mehr ziehen; gleichwohl werden auch diese Räume vom Lichte der dritten Schicht ausgefüllt. Z. B. wurde eine Kugel von 10 cm Durchmesser noch vom Lichte der dritten Schicht völlig erfüllt, als in ihrem 18 mm weiten cylindrischen Halse eine 10 mm im Durchmesser haltende Kathode bis zu 10 cm von der Kugelmündung entfernt war.

Man könnte vielleicht noch vermuthen, dass die dritte Schicht sich zwar nicht von der Kathode aus, aber doch von ihrer nach der Kathode gekehrten Grenze aus sich geradlinig verbreite; aber man findet leicht, dass auch dieses nicht der Fall ist; denn schon bei Gasdichten, bei denen die Grenze der dritten Schicht weniger als $^1/_2$ cm von der Kathode entfernt ist, tritt bei der gedachten Anordnung ebenfalls die Erfüllung der ganzen Kugel mit dem Lichte der dritten Schicht ein. Bei Anordnungen des Versuches, bei denen der Abstand der Kathode von der Kugelmündung geringer war, oder wenn die Form des Glasgefässes nicht hinreichend geometrische Regelmässigkeit hatte, projicirte ich das Gefäss in natürlicher Grösse auf die Mattscheibe einer photographischen Camera; man konnte dann durch Anlegen eines Lineals controlliren, wie weit geradlinige Strahlen von der Kathode in die Kugel reichen können.

Wenn der Schluss, dass die dritte Schicht sich entgegen den bisherigen Annahmen nicht geradlinig ausbreitet, richtig ist, so folgt daraus mit gleichzeitiger Berücksichtigung der Thatsache, dass die zweite Schicht sich geradlinig ausbreitet, eine eigenthümliche Erscheinung. Nach dem Vorhergehenden sind in dem von der dritten Schicht erfüllten Raume, soweit ihn von der Kathode aus Gerade durchmessen können, auch die geradlinigen Strahlen der zweiten Schicht vorhanden. Bringt man nun in den von beiden Lichtarten gemeinsam eingenommenen Raum einen festen Körper, z. B. einen senkrecht zur vertical gedachten Kathodenaxe in der Gefässkugel von Wand zu Wand reichenden Glasstab, der auf den Beobachter zugeht, so werden rechts und links von dem Glasstab sowohl

wie die dritte Schicht sich ungehindert



Fig. 3.



dieaufden
fallenden
der nur
fortschr
zweiten S
werden a
hinter d
muss also
tenraum i
tenSchich
dieser Sc
darf aber
dunkel se
er muss
mit Lich
Farbe d
Schicht.
spricht nu
such in
Bei Anwe

dicken Röhren war der Schattenraum noch völlig vom Licht der dritten Schicht ausgefüllt. Den aus diesen Versuchen zu ziehenden Schluss, dass die dritte Schicht keinen Schatten wirft, kann man auch noch direct verificiren. Ich brachte bei Anwendung einer concaven Kathode, welche die Strahlen der zweiten Schicht in einem Kegel zusammenhält, ein Glasrohr in das neben dem Kegel liegende helle Licht der dritten Schicht. Dann zeigte sich (Fig. 4) hinter dem Glasrohr gar kein Schattenraum; das röthlichblaue Licht umfloss es rings völlig gleichmässig. Wurde aber die Kathode ein wenig gerückt, sodass wieder ein Theil der konisch angeordneten Strahlung auf das Glasrohr fiel, so war hinter demselben wieder ein Schattenraum vorhanden, umflossen von wasserblauem, erfüllt von Licht von der Farbe der dritten Schicht.

Wie für die unmittelbare Erkennung der in die dritte Schicht eingedrungenen geradlinigen blauen Strahlen selbst hat der Gang der relativen Helligkeit beider Lichtarten auch einen Einfluss auf die unmittelbare Erkennbarkeit dieser Schattenphänomene bei verschiedenen Gasdichten. Mit Leichtigkeit erklärt sich aus dem über den Verlauf der relativen Helligkeitsänderung Gesagten der bei successiv verminderter Gasdichte beobachtete Gang der Schattenerscheinung: bei verhältnissmässig geringer Gasverdünnung, wenn die dritte Schicht sehr hell ist, ist scheinbar überhaupt kein strahlenleerer Raum vorhanden; bei etwas geringerer Gasdichte zeigt sich ein erst verwaschener, undeutlicher, bei wachsender Evacuation immer deutlicher werdender, von Licht von der Farbe der dritten Schicht erfüllter Schattenraum; endlich bei starker Gasverdünnung wird das den Schattenraum erfüllende Licht immer matter und schliesslich bleibt zwischen den wasserblauen Strahlwänden ein ganz dunkler Raum.

Nach den vorhergehenden Versuchen ist zu erwarten, dass das Licht der dritten Schicht auch in winkelig gebogenen Gefässen um die Ecke herumgehen kann. In der That bestätigt dies der Versuch. In einem wie Fig. 5 gestalteten, innen 22 mm weiten Rohr wurde als Kathode erst eine 20 mm weite Aluminiumhalbkugelschale, dann eine 20 mm im Durchmesser haltende Kreisscheibe an derselben Stelle als Kathode benutzt. Die Strahlen der zweiten Schicht haben in beiden Fällen nahe

der Biegung eine deutliche Grenze. Auch das Phosphorescenzlicht schneidet scharf mit zungenförmiger Grenze nahe der Biegung ab. Das Licht der dritten Schicht aber ist nahe 10 cm über die von der Kathode geradlinig erreichbare Grenze in dem langen Schenkel zu verfolgen. —

Die Frage liegt nahe, weshalb die Thatsache, dass die dritte Schicht um die Ecke reicht, auch geübten Beobachtern, wie z. B. Hittorf, entgehen konnte. Vermuthlich liegt die Erklärung in Folgendem. Bis zur Biegung des Rohres breiten sich zweite und dritte Schicht zusammen aus, jenseits der Biegung nur die dritte; bis zur Biegung addiren sich also die Helligkeiten beider Lichter, hinter der Biegung aber wird die zu beobachtende Helligkeit viel geringer, da das eine Licht

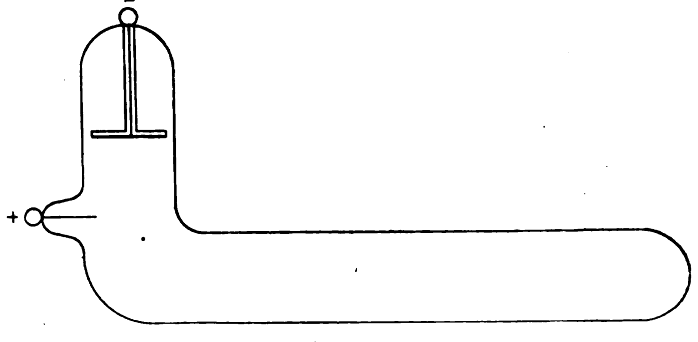



Fig. 5.

fehlt. Das Auge des Beobachters aber erwartet, solange er von der Existenz und dem differenten Verhalten zweier verschiedener Lichtarten nichts weiss, dass die *vor* der Biegungsstelle herrschende Helligkeit im Falle des Herumschmiegens der Lichter sich auch *hinter* derselben zeigen werde. Ist nun dort das Licht viel matter, so ist es erklärlich, dass man die geringe Helligkeit jenseits der Biegung ganz übersieht und auf ein plötzliches Abschneiden des Lichtes an derselben schliesst. Es kommt namentlich auch in Betracht, dass man der Natur des Versuches nach hier mit sehr langen Säulen von Kathodenlicht arbeiten muss, also bei ziemlich starker Gasverdünnung. Gerade dann aber ist, wie ich erwähnte, die relative Helligkeit der dritten Schicht nicht mehr erheblich.

Eine weitere Versuchsreihe betraf das Verhalten der

beiden Lichtarten zur Deflexion. Ich hatte mit diesem Namen die Erscheinung bezeichnet, dass ein Kathodenstrahl, an dessen Weg eine zweite Kathode gestellt ist, in der Nähe dieser zweiten Kathode aus seiner Anfangsrichtung um einen oft beträchtlichen Winkel abgelenkt wird. Da ich zur Zeit, als ich diese Erscheinung auffand und näher unteruchte, von der Existenz heterogener Lichtarten im Kathodenlicht noch nichts wusste, war ich damals auch nicht veranlasst, zu untersuchen, wie sich das Licht der verschiedenen Schichten hinsichtlich dieser anscheinenden Abstossung verhält. Ich habe diese Untersuchung jetzt nachgeholt und das Resultat erhalten, dass von den beiden Lichtarten nur die Strahlen der zweiten Schicht der Deflexion unterworfen sind, dass die dritte Schicht dieser Einwirkung nicht in erkennbarer Weise unterliegt. Es wurde z. B. durch ein Kugelgefäss, wie Fig. 6, das eine ebene Kreisscheibe oder eine flache Kugelkappe als Kathode enthielt, diametral ein dünner Metalldraht ungefähr 1 cm unter der Kathode hindurchgeführt. Durch äussere Verbindung dieses Drahtes mit der Kathode konnte man ihn selbst ebenfalls zu einer Kathode machen. That man das, so sah man sehr deutlich, dass die innerhalb der dritten Schicht in der Nähe des Drahtes verlaufenden wasserblauen Strahlen der zweiten Schicht rechts und links in grossem Winkel zur Seite springen, sodass sie einen breit klaffenden Keilraum mit dem Draht als Kante freilassen, dass aber in diesem von den wasserblauen Strahlen entblössten Raum das anders gefärbte Licht der dritten Schicht hell zurückbleibt. Der Einwand liegt nicht fern, dass das in dem Keilraum beobachtete röthliche oder indigofarbene Licht zu der Entladung des Drahtes selbst gehöre. Daher wurde in anderen Versuchen der Draht mit der Kathode nicht metallisch, sondern nur durch einen feuchten Faden verbunden. Dann geht von dem Draht nur eine so schwache Entladung aus, dass sie kein merkliches Licht mehr erzeugt; die Entladungsstärke reicht aber aus, um eine starke

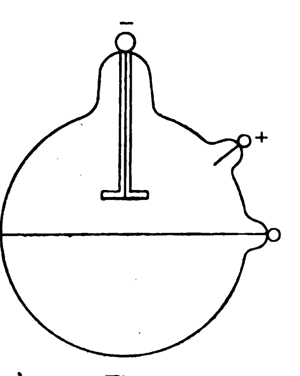


Fig. 6.

Deflexion der in der Nähe verlaufenden wasserblauen Strahlen zu bewirken. In dem von den letzteren dann freigelassenen Keilraum tritt dann hell wieder das Licht dritter Schicht auf; soweit erkennbar in nicht geringerer Helligkeit als ausserhalb dieses Raumes. — Man kann auch hier wieder den directen Beweis liefern, dass das Licht der dritten Schicht nicht der Deflexion unterliegt. Man benutzt als Kathode wieder eine stark gekrümmte concave Kathode, welche die geradlinigen Strahlen in einem engen blauen Doppelkegel vereinigt. Bringt man den Hülfsdraht in irgend eine Stelle des Kegels, so tritt eine der eben beschriebenen analoge Erscheinung ein, der Kegel klafft in zwei Stücke auseinander. Ist der Draht aber so gerichtet, dass er ganz ausserhalb des Kegels liegt und nur vom Lichte der dritten Schicht umflossen wird, so erzeugt die Stromzuführung durch den feuchten Faden keinerlei Schattenraum in dem den Draht umgebenden Licht; die Anordnung wie die Helligkeit des letzteren werden dadurch in keiner Weise beeinflusst.

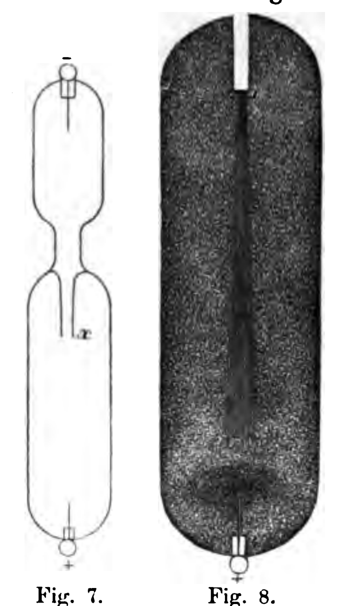



Fig. 7. Fig. 8.

Die zuletzt erwähnten Resultate, dass wohl die Strahlen der zweiten Schicht, nicht aber die der dritten Schicht geradlinige Ausbreitung und Schattenphänomene zeigen, führten zu einer unerwarteten Erweiterung der Kenntniss von dem *secundären negativen* Licht, sowie von dem *geschichteten positiven* Licht. In den Monatsberichten der Berliner Akademie zeigte ich 1876[1]), dass man an einer beliebig weit von der Kathode entfernten Stelle, mitten zwischen den positiven Schichten, Lichtbüschel erzeugen kann, die in allen damals bekannten wesentlichen Charaktern mit dem Kathodenlicht übereinstimmten. Um ein solches Lichtbüschel zu erzeugen, braucht

1) Goldstein, Monatsber. der Akademie. 1876. p. 279.

man nur in den Entladungsweg eine starke Verengung einzuschalten, z. B. zwei weitere Theile des Entladungsraumes durch ein enges Rohr, wie in Fig. 7, communiciren zu lassen; von der nach der Anode gekehrten Mündung des Verbindungsrohres breitet sich dann ein derartiges Büschel aus, das ich als secundäres negatives Lichtbüschel bezeichnete. Die secundären negativen Büschel haben in verdünnter Luft rothgelbe Farbe, nur in der directen Verlängerung des engen Rohres zeigen sie ein centrales, schmales, schwach divergentes, bläu-

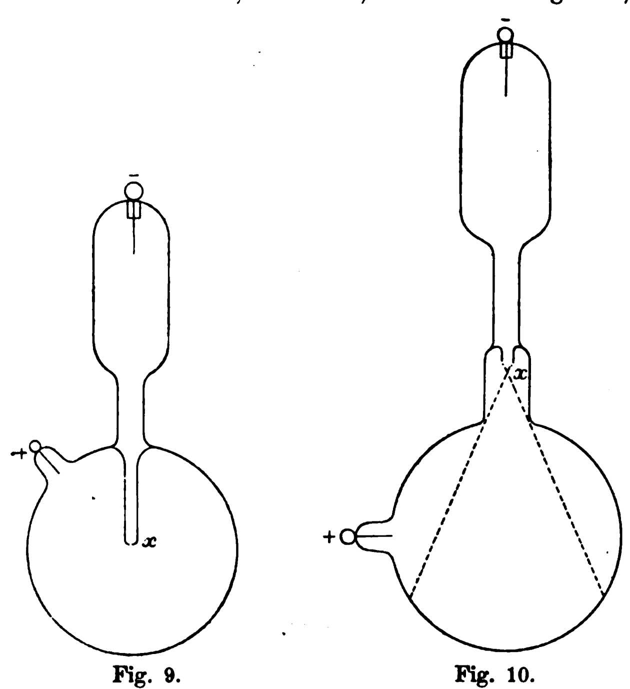



Fig. 9. Fig. 10.

liches, durch etwas grössere Helligkeit ausgezeichnetes Bündel (vgl. Fig. 8). Bei hinreichend starker Gasverdünnung können die secundären negativen Büschel sich zu erheblichen Dimensionen ausdehnen, in denen sie Gefässe von mehreren Centimetern Weite und einigen Decimetern Länge ausfüllen. Die jetzt durchgeführte Untersuchung der Schichten des Kathodenlichtes führt zu der Frage, mit welcher der Schichten des Kathodenlichtes diese dem Kathodenlicht qualitativ äquivalenten Büschel übereinstimmen?

ɪrachte, analog dem p. 630 beschriebene
ɪtrale blaue Bündel einen senkrecht zu
ı Glasstab, der etwas schmaler als das bl
zeigte sich, dass die auf den Glasstab
les blauen Bündels abgefangen wurden,
ler zweiten Kathodenschicht, und dass
tab ein von den noch übrigen blauen Stra
rf begrenzter Schattenraum bildet. Aber a



unteren Hälfte der Kugel gehen. Das rothgelbe Licht des secundären negativen Büschels aber erhellt auch die obere, von der Mündung abgekehrte Hälfte der 11 cm im Durchmesser haltenden Kugel bis auf wenige Millimeter von der Wandung. — In einer Röhre wie Fig. 10 breitet sich von der 2 mm weiten Oeffnung $x$ secundäres negatives Licht aus; dasselbe erfüllt die ganze 10 cm weite Kugel, trotzdem an der Projection der Röhre auf die Mattscheibe der photographischen Camera sich erkennen lässt, dass in der Kugel Kappen von mehr als 2 cm Höhe von $x$ aus nicht geradlinig erreichbar sind. — Endlich geht in einer wie Fig. 11 geformten Röhre das von der Oeffnung $x$ ausströmende rothgelbe Licht des secundären negativen Büschels mehr als 5 cm über die äusserste von $x$ aus geradlinig erreichbare Stelle hinaus. Das centrale blaue Bündel endet dort, wo es in gerader Richtung auf die Glaswand trifft.

Aus diesen Versuchen schliesse ich, dass auch das secundäre negative Licht aus zwei heterogenen Lichtarten besteht, einer geradlinig sich ausbreitenden, durch feste Wände zu hemmenden, und einer sich um Ecken schmiegenden Lichtart. Das letztere (in verdünnter Luft rothgelbe) Licht entspricht der dritten Schicht des Kathodenlichtes, der geradlinige blaue Centralkegel entspricht den Strahlen der zweiten Schicht. Nun gehen aber die Büschel des secundären negativen Lichtes, wenn man die Weite ihrer Ursprungsöffnung successiv sich der Weite des umgebenden Gefässes nähern lässt, über in die Schichten des positiven Lichts, und zwar dergestalt, dass aus je einem secundären negativen Büschel sich eine einzelne positive Schicht bildet. Die Continuität der Umbildung lässt vermuthen, dass auch das positive Licht aus zwei verschiedenen Lichtarten zusammengesetzt ist. Den näheren Nachweis, dass dies wirklich der Fall ist, beabsichtige ich bei anderer Gelegenheit zu liefern.

## 3. *Beiträge zur molecularen Theorie der Piëzoelectricität; von W. Voigt.*

(Sonderabdruck aus Nr. 16 der Nachrichten der Königl. Gesellschaft der Wissenschaften und der Georg-Augusts-Universität zu Göttingen vom Jahre 1893.)

---

Hr. E. Riecke[1]) hat unlängst unter Benutzung und Erweiterung einer zuerst von W. Thomson ausgesprochenen Vorstellung eine moleculare Theorie der Erscheinungen der Piëzo- und Pyroelectricität gegeben, welche diese Vorgänge im wesentlichen auf die einfacheren der dielectrischen Polarisation zurückführt. Die Molecüle der Krystalle werden als dielectrisch polarisirbar und von einem fest mit jedem einzelnen verbundenen System electrischer Pole umgeben gedacht, deren Anordnung den Symmetrieverhältnissen der Krystallform entspricht. Diese Polsysteme ergeben unter Umständen schon im undeformirten Zustande des Krystalles innerhalb der Molecüle eine electromotorische Kraft, die eine Polarisation bewirken muss; aber deren Wirkung wird für äussere Punkte durch eine auf der Oberfläche des Krystalles inducirte Belegung compensirt. Bei der Deformation ändert sich diese Kraft, und die durch ihre Aenderung bewirkte Aenderung des inducirten Momentes ist der Gegenstand der Beobachtung, also auch der Theorie.

I. Ich möchte mir erlauben, im Folgenden zunächst zu den Entwickelungen meines verehrten Freundes einige Erweiterungen zu geben, die mir im Interesse der Einfachheit und Allgemeinheit seiner Theorie wünschenswerth erscheinen. Sie beziehen sich in erster Linie auf folgenden Punkt.

Hr. Riecke geht für die Berechnung der electromotorischen Kräfte von der Annahme ganz bestimmter einfachster Polsysteme aus; er zeigt, dass man durch die Combination

1) E. Riecke, Moleculartheorie der piëzo- und pyroelectrischen Erscheinungen. Abh. der Königl. Gesellsch. der Wissensch. zu Göttingen. 38. 1892; Wied. Ann. 49. p. 559. 1893.

von nur fünf Typen derselben electromotorische Kräfte erhalten kann, welche die sämmtlichen Gesetze der electrischen Momente liefern, die ich früher nach blossen Symmetriebetrachtungen als die allgemeinst möglichen gefunden habe.[1]) Aber so interessant und anschaulich dieses Resultat ist, so hat die Bevorzugung gewisser Polsysteme unter der unendlichen Zahl der nach den Symmetrieverhältnissen möglichen etwas Willkürliches, um so mehr, wenn man in Betracht zieht, dass mehrere von ihnen eine wesentlich *höhere* Symmetrie besitzen, als die Krystallform, der sie entsprechen sollen; hier liegt erst in der Uebereinstimmung der Endformeln mit meinen allgemeinsten Ansätzen die Begründung der Berechtigung zu ihrer Benutzung. Ein Beispiel liefern die hemimorph-hemiëdrischen Gruppen des monoklinen, rhombischen, tetragonalen und hexagonalen Systems, welche durch zwei-, vier- und sechszählige Symmetrieaxen charakterisirt sind, während das benutzte Polsystem — ein electrischer Doppelpunkt, dessen Axe in die Symmetrieaxe fällt — eine unendlichzählige Axe besitzt.

Da man aber rationeller Weise die Molecüle als unter der Wechselwirkung ihrer Polsysteme im Gleichgewicht befindlich ansehen muss, so ist nicht recht verständlich, wie aus Polsystemen mit höherer Symmetrie Krystallindividuen von niedrigerer und zwar mehrere von ganz verschiedener Symmetrie entstehen können.

Ueberhaupt scheint es mir praktischer, das Hauptgewicht nicht auf die Symmetrieverhältnisse der die Molecüle umgebenden *Polsysteme*, sondern auf diejenigen des *Potentiales ihrer Wirkung* zu legen; denn streng genommen gibt nur über *diese* die Krystallform einen Aufschluss, und es liegen Fälle vor, wo das Potential eine höhere Symmetrie besitzt, als das Polsystem, von dem es herrührt, wo also die Benutzung jenes Polsystems eine unnöthige Specialisirung des Problems enthält.

Hiernach schien es mir wünschenswerth, von der Einführung bestimmter Polsysteme ganz abzusehen und ebenso, wie ich es bei Entwickelung meiner allgemeinen molecularen

1) W. Voigt, Allgemeine Theorie der piëzo- und pyroelectrischen Erscheinungen an Krystallen. Abh. der Königl. Gesellsch. der Wissensch. zu Göttingen. **36.** 1890.

stheorie[1]) gethan habe, nur mit den
rm vorgeschriebenen Symmetrieeigenscha
s zu rechnen. Man wird sehen, dass hierd
r Aufwand an Rechnung erspart wird, u
vorgeschlagene Abänderung zugleich die
die Einfachheit der Riecke'schen Theori
er diesen Punkt betreffen die von mir
ngen gewisse nothwendige Folgerungen au
Voraussetzungen, welche Hr. Riecke nic
welche für die Vollständigkeit der The
nd. Sie sind unten in den Formeln (6

die Componenten $\Xi'$, $H'$, $Z'$ der electron
welche durch die *Translation* der Molecü
erhält Hr. Riecke folgende noch ganz

$$\Xi' = a_{11} A_{11} + a_{22} B_{21} + a_{33} C_{31} + a_{23} (C_{12} +$$
$$+ a_{31} (A_{13} + C_{11}) + a_{12} (B_{11} +$$
$$H' = a_{11} A_{12} + a_{22} B_{22} + a_{33} C_{23} + a_{23} (C_{22} +$$
$$+ a_{31} (A_{23} + C_{12}) + a_{12} (B_{12} +$$

$$(3)\quad \begin{cases} A_{11} = \sum \frac{\partial^2 P}{\partial x_1^2} x_1, & A_{12} = \sum \frac{\partial^2 P}{\partial x_1 \partial y_1} x_1, & A_{13} = \sum \frac{\partial^2 P}{\partial x_1 \partial z_1} x_1, \dots \\ B_{11} = \sum \frac{\partial^2 P}{\partial x_1^2} y_1, & B_{12} = \sum \frac{\partial^2 P}{\partial x_1 \partial y_1} y_1, & B_{13} = \sum \frac{\partial^2 P}{\partial x_1 \partial z_1} y_1, \dots \\ C_{11} = \sum \frac{\partial^2 P}{\partial x_1^2} z_1, & C_{12} = \sum \frac{\partial^2 P}{\partial x_1 \partial y_1} z_1, & C_{13} = \sum \frac{\partial^2 P}{\partial x_1 \partial z_1} z_1, \dots \end{cases}$$

und dabei können — etwas abweichend von der ursprünglich durch Hrn. Riecke gegebenen Definition — die Summen erstreckt gedacht werden über die Wirkungen eines im Coordinatenanfang gegebenen Molecüls auf Massen + 1, die in den Mittelpunkten $x_1, y_1, z_1$ aller übrigen Molecüle angebracht sind.

Für die Componenten $\Xi''$, $H''$, $Z''$ der durch *Drehung* der Molecüle erzeugten electromotorischen Kräfte erhält Hr. Riecke ebenso allgemein:

$$(4)\quad \begin{cases} \Xi'' = l(C_{12} - B_{13}) + m(A_{13} - C_{11} + C) + n(B_{11} - A_{12} - B), \\ H'' = l(C_{22} - B_{23} - C) + m(A_{23} - C_{12}) + n(B_{12} - A_{22} + A), \\ Z'' = l(C_{32} - B_{33} + B) + m(A_{33} - C_{13} - A) + n(B_{13} - A_{23}). \end{cases}$$

Hierin sind

$$l,\ m,\ n$$

die Drehungswinkel des Molecüles um die Coordinatenaxen, und es gilt

$$(5)\qquad A = \sum \frac{\partial P}{\partial x_1}, \quad B = \sum \frac{\partial P}{\partial y_1}, \quad C = \sum \frac{\partial P}{\partial z_1};$$

diese Summen sind ebenso erstreckt, wie die früheren.

Meines Erachtens muss zu diesen zwei Gattungen von Componenten noch eine dritte gefügt werden, die Wirkung des im Coordinatenanfang befindlichen Molecüles auf seinen dielectrisch polarisirbaren Kern bei eintretender Rotation enthaltend; bezeichnen $A_0$, $B_0$, $C_0$ die mittleren Werthe der Componenten dieser electromotorischen Kraft im ursprünglichen Zustande, so muss gelten:

$$(6)\quad \Xi''' = mC_0 - nB_0, \quad H''' = -lC_0 + nA_0, \quad Z''' = lB_0 - mA_0.$$

Diese Antheile können je nach der Anordnung der Pole um den Kern ganz verschiedene Grössenordnung haben und selbst unmerklich sein; sie sondern sich indess schliesslich nicht von den im System (4) mit $A$, $B$, $C$ multiplicirten Gliedern.

Die *gesammten* electromotorischen Kräfte sind gegeben durch

$$(7)\qquad \begin{cases} \Xi = \Xi' + \Xi''' + \Xi''', \\ H = H' + H'' + H''', \\ Z = Z' + Z'' + Z'''. \end{cases}$$

Die Rotationscomponenten $l$, $m$, $n$ sind lineare Functionen der Deformationsgrössen, und zwar setzen wir mit Hrn. Riecke

$$l = \lambda_1 a_{11} + \lambda_2 a_{22} + \lambda_3 a_{33} + \lambda_4 a_{23} + \lambda_5 a_{31} + \lambda_6 a_{12},$$
$$m = \mu_1 a_{11} + \mu_2 a_{22} + \mu_3 a_{33} + \mu_4 a_{23} + \mu_5 a_{31} + \mu_6 a_{12},$$
$$n = \nu_1 a_{11} + \nu_2 a_{22} + \nu_3 a_{33} + \nu_4 a_{23} + \nu_5 a_{31} + \nu_6 a_{12}.$$

Alle diese Formeln beziehen sich auf ein mit dem Volumenelement fest verbundenes, also mit ihm verschobenes und gedrehtes Coordinatensystem.

Um nun die Wirkung der verschiedenen Symmetrielemente auf die Summen $A$, $B$, $C$, $A_{hk}$, $B_{hk}$, $C_{hk}$ zu studiren, ist zu bedenken, dass, wenn die Anordnung der Molecüle im Raume durch die Wechselwirkungen zwischen den Molecülen bestimmt ist, sie jedenfalls nicht von niedrigerer Symmetrie sein kann, als das Potential der Wechselwirkung selbst.

Hieraus ergiebt sich der folgende Weg für die Ableitung der, gewissen Symmetrien entsprechenden, Relationen zwischen den $A_{hk}$, $B_{hk}$, $C_{hk}$.

Ist ein Coordinatensystem $X'$, $Y'$, $Z'$ mit dem ursprünglichen gleichwerthig, so transformirt man jene Summen auf das neue System; man erhält sie dadurch als lineare Functionen neuer Ausdrücke

$$A'_{11} = \sum \frac{\partial^2 P}{\partial x'^2} x', \quad A'_{12} = \sum \frac{\partial^2 P}{\partial x' \, \partial y'} x', \quad \ldots \quad .$$
$$\ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots$$

Aus der Gleichwerthigkeit der Coordinatensysteme ergiebt sich aber

$$A_{hk} = A'_{hk}, \quad B_{hk} = B'_{hk}, \quad C_{hk} = C'_{hk},$$

und somit ein System linearer Beziehungen zwischen den betrachteten Constanten.

Gleiches gilt für die $A$, $B$, $C$ und $A_0$, $B_0$, $C_0$.

Die Rechnung ist ausserordentlich einfach; ich beschränke mich demnach auf die Mittheilung der Resultate.

Ist die $Z$-Axe eine *zweizählige Symmetrieaxe*, so findet sich:

$$A_{11} = A_{12} = A_{22} = A_{33} = B_{11} = B_{12} = B_{22} = B_{33} = C_{13} = C_{23}$$
$$= A = B = A_0 = B_0 = 0,$$
$$\lambda_1 = \lambda_2 = \lambda_3 = \lambda_6 = \mu_1 = \mu_2 = \mu_3 = \mu_6 = \nu_4 = \nu_5 = 0$$

$$(9)\quad \left\{ \begin{aligned} \Xi &= a_{23}[C_{12} + B_{13} + \lambda_4(C_{12} - B_{13}) + \mu_4(A_{13} - C_{11} + C + C_0)] \\ &\quad + a_{31}[A_{13} + C_{11} + \lambda_5(C_{12} - B_{13}) + \mu_5(A_{13} - C_{11} + C + C_0)], \\ H &= a_{23}[C_{22} + B_{23} + \lambda_4(C_{22} - B_{23} - C - C_0) + \mu_4(A_{23} - C_{12})] \\ &\quad + a_{31}[A_{23} + C_{12} + \lambda_5(C_{22} - B_{23} - C - C_0) + \mu_5(A_{23} - C_{12})], \\ Z &= a_{11}[A_{13} + \nu_1(B_{13} - A_{23})] + a_{22}[B_{23} + \nu_2(B_{13} - A_{23})] \\ &\quad + a_{33}[C_{33} + \nu_3(B_{13} - A_{23})] + a_{12}[B_{13} + A_{23} + \nu_6(B_{13} - A_{23})]. \end{aligned} \right.$$

Ist die $Z$-Axe eine *dreizählige Symmetrieaxe*, so gilt:

$$A_{11} + A_{22} = B_{11} + B_{22} = A_{12} - B_{11} = B_{12} - A_{22} = A_{23} + B_{13}$$
$$= A_{13} - B_{23} = 0,$$
$$A_{33} = B_{33} = C_{13} = C_{23} = C_{11} - C_{22} = C_{12} = A = B = A_0 = B_0 = 0,$$

die $\lambda_h$, $\mu_h$, $\nu_h$ verschwinden mit Ausnahme von

$$\lambda_4 = \varkappa, \quad \mu_5 = -\varkappa;$$

$$(10)\quad \left\{ \begin{aligned} \Xi &= (a_{11} - a_{22})A_{11} + a_{23}[B_{13} - \varkappa B_{13}] + a_{31}[A_{13} + C_{11} \\ &\qquad - \varkappa(A_{13} - C_{11} + C + C_0)] - 2a_{12}B_{23}, \\ H &= -(a_{11} - a_{22})B_{23} + a_{23}[A_{13} + C_{11} - \varkappa(A_{13} - C_{11} + C \\ &\qquad + C_0)] - a_{31}[B_{13} - \varkappa B_{13}] - 2a_{12}A_{11}, \\ Z &= (a_{11} + a_{22})A_{13} + a_{33}C_{33}. \end{aligned} \right.$$

Ist die $Z$-Axe eine *vier- oder sechszählige Symmetrieaxe*, so kommt zu den vorigen Bedingungen noch hinzu

$$A_{11} = B_{23} = C_{11} = 0,$$

und es gilt demgemäss

$$(11)\quad \left\{ \begin{aligned} \Xi &= a_{23}B_{13}(1 - \varkappa) + a_{31}[A_{13}(1 - \varkappa) - \varkappa(C + C_0)], \\ H &= a_{23}[A_{13}(1 - \varkappa) - \varkappa(C + C_0)] - a_{31}B_{13}(1 - \varkappa), \\ Z &= (a_{11} + a_{22})A_{13} + a_{33}C_{33}. \end{aligned} \right.$$

Ist die $Z$-Axe eine *zweizählige Drehspiegelaxe*[1]), so kommt zu den Bedingungen für die zweizählige Symmetrieaxe noch hinzu

$$C_{11} + C_{22} = A_{13} + B_{23} = A_{23} - B_{13} = C_{33} = C = C_0 = 0$$

[1]) Vgl. dazu p. 649, Anm. 1.

, $\mu$, $\nu$ reduciren sich auf

$$\lambda_4 = \varkappa,\ \mu_5 = -\varkappa;$$

d

$${}_{23}[B_{13} + C_{12} - \varkappa(B_{13} - C_{12})] + a_{31}[A_{13} + C_{11} -$$

$${}_{23}[A_{13} + C_{11} - \varkappa(A_{13} - C_{11})] + a_{31}[B_{13} + C_{12} -$$

$$a_{11} - a_{22})\,A_{13} + 2\,a_{12}\,B_{13}.$$

normal zur $Z$-Axe eine *Symmetrieebene*, s

$${}_{23} = B_{13} = B_{23} = C_{11} = C_{12} = C_{22} = C =$$

$${}_2 = \lambda_3 = \lambda_6 = \mu_1 = \mu_2 = \mu_3 = \mu_6 = \nu_4 =$$

t demgemäss

$$a_{11}[A_{11} + \nu_1(B_{11} - A_{12} - B - B_0)] + a_{22}[B_1$$

$$\nu_2(B_{11} - A_{12} - B - B_0)] + a_{33}[C_{13} + \nu_3(B_{11}$$

$$B_0)] + a_{12}[B_{11} + A_{12} + \nu_6(B_{11} - A_{12} - B -$$

$$a_{11}[A_{12} + \nu_1(B_{12} - A_{22} + A + A_0)] + a_{22}[B$$

$$\nu_2(B_{12} - A_{22} + A + A_0)] + a_{33}[C_{23} + \nu_3(B_{1}$$

$$A + A_0)] + a_{12}[B_{12} + A_{22} + \nu_6(B_{12} - A_{22} +$$

$$a_{23}[C_{23} + B_{33} + \lambda_4(C_{23} - B_{33} + B + B_0) +$$

Einwand zu entgehen, dass nach dieser Annahme die Krystalle sich im electrischen Felde isotrop verhalten müssten, den allgemeinsten Ansatz

$$(15)\qquad \begin{cases} a' = k_{11}\,\Xi + k_{12}\,H + k_{13}\,Z, \\ b' = k_{21}\,\Xi + k_{22}\,H + k_{23}\,Z, \\ c' = k_{31}\,\Xi + k_{32}\,H + k_{33}\,Z, \end{cases}$$

zu machen, und die Constanten $k_{hk} = k_{kh}$ nach den Symmetrieverhältnissen zu specialisiren.

Allerdings bleibt da ein gewisser Zweifel, ob man hierbei den Zustand vor der Deformation als maassgebend ansehen kann, da sich ja die Molecüle im allgemeinen infolge der Deformation gegen das Coordinatensystem drehen. Derselbe erledigt sich aber, wenn man, wie gewöhnlich, die Deformationen und demgemäss auch die Rotationen als unendlich klein erster Ordnung betrachtet; man erkennt dann leicht, dass die Berücksichtigung jener Rotationen bei der Berechnung der $a'$, $b'$, $c'$ nur Glieder zweiter Ordnung liefern würde, also unterbleiben darf.

Ist die $Z$-Axe zweizählige Symmetrieaxe, so folgt

$$(16)\qquad \begin{cases} k_{13} = k_{23} = 0, \quad \text{also} \quad a' = k_{11}\,\Xi + k_{12}\,H, \\ b' = k_{21}\,\Xi + k_{22}\,H, \quad c' = k_{33}\,Z; \end{cases}$$

ist sie eine drei-, vier- oder sechszählige Symmetrieaxe oder eine zwei- oder dreizählige Drehspiegelaxe, so gilt ausserdem

$$(16')\qquad k_{11} = k_{22}.\ \ k_{12} = 0; \ \ \text{also}\ a' = k_{11}\,\Xi,\ \ b' = k_{11}\,H,\ \ c' = k_{33}\,Z;$$

liegt normal zur $Z$-Axe eine Symmetrieebene, so ist nur

$$(16'')\qquad \begin{cases} k_{13} = k_{23} = 0, \quad \text{also} \quad a' = k_{11}\,\Xi + k_{12}\,H, \\ b' = k_{21}\,\Xi + k_{22}\,H, \quad c' = k_{33}\,Z. \end{cases}$$

Diese Formeln sind mit den obigen Werthen für $\Xi$, $H$, $Z$ zu verbinden, um die nach den Symmetrieverhältnissen vereinfachten Werthe der *inducirten* electrischen Momente zu erhalten.

Aber diese inducirten Momente sind noch nicht die ganzen überhaupt erregten und zur Wahrnehmung gelangenden. Denn in allen den Fällen, wo die um das Molecül gruppirten Polsysteme ein von Null verschiedenes Gesammtmoment besitzen, geben sie sowohl bei der Deformation des Volumenelementes,

r Drehung der Molecüle gegen jenes gan
ine Veränderung der Momente der Volu
alles.

en die Componenten des ursprünglichen
eneinheit mit $a_0$, $b_0$, $c_0$, die durch Defor
ementes, resp. durch Drehung der Mol
uwachse mit $a''$, $b''$, $c''$ resp. $a'''$, $b'''$, $c''$
ten $l$, $m$, $n$, wie früher, die Drehungsco
üle, so gilt:

$$\left\{\begin{aligned} a'' &= -a_0(a_{11}+a_{22}+a_{33}),\\ b'' &= -b_0(a_{11}+a_{22}+a_{33}),\\ c'' &= -c_0(a_{11}+a_{22}+a_{33}),\\ a''' &= m c_0 - n b_0,\\ b''' &= n a_0 - l c_0,\\ c''' &= l b_0 - m a_0. \end{aligned}\right.$$

rsten drei Formeln ist benutzt, dass die I
Vergrösserung der Volumeneinheit um $a_{11}$
ist.

Momente $a_0$, $b_0$, $c_0$ specialisiren sich fü
Krystallgruppen wie die electromotorisc

$$(21)\quad \begin{cases} a = \varepsilon_{11}(a_{11} - a_{22}) + 2\varepsilon_{14} a_{23} + 2\varepsilon_{15} a_{31} - 2\varepsilon_{22} a_{12}, \\ b = -\varepsilon_{22}(a_{11} - a_{22}) + 2\varepsilon_{15} a_{23} - 2\varepsilon_{14} a_{31} - 2\varepsilon_{11} a_{12}, \\ c = \varepsilon_{31}(a_{11} + a_{22}) + \varepsilon_{33} a_{33}; \end{cases}$$

ist die $Z$-Axe *vier- oder sechszählige Symmetrieaxe,* so ist:

$$(22)\quad \begin{cases} a = 2\varepsilon_{14} a_{23} + 2\varepsilon_{15} a_{31}, \quad b = 2\varepsilon_{15} a_{23} - 2\varepsilon_{14} a_{31}, \\ c = \varepsilon_{31}(a_{11} + a_{22}) + \varepsilon_{33} a_{33}; \end{cases}$$

ist die $Z$-Axe *zweizählige Drehspiegelaxe,* so gilt:

$$(23)\quad \begin{cases} a = 2\varepsilon_{14} a_{23} + 2\varepsilon_{15} a_{31}, \quad b = -2\varepsilon_{15} a_{23} + 2\varepsilon_{14} a_{31}, \\ c = \varepsilon_{31}(a_{11} - a_{22}) + 2\varepsilon_{36} a_{12}; \end{cases}$$

steht normal zur $Z$-Axe *eine Symmetrieebene,* so gilt:

$$(24)\quad \begin{cases} a = \varepsilon_{11} a_{11} + \varepsilon_{12} a_{22} + \varepsilon_{13} a_{33} + 2\varepsilon_{16} a_{12}, \\ b = \varepsilon_{21} a_{11} + \varepsilon_{22} a_{22} + \varepsilon_{23} a_{33} + 2\varepsilon_{26} a_{12}, \\ c = 2\varepsilon_{34} a_{32} + 2\varepsilon_{35} a_{31}; \end{cases}$$

existirt endlich ein *Symmetriecentrum,* so ist:

$$a = b = c = 0.$$

Vergleicht man diese Formeln mit den Resultaten der obigen Entwickelungen, wobei man passend die Theile $a'$ und $(a'' + a''')$, $b'$ und $(b'' + b''')$, $c'$ und $(c'' + c''')$ gesondert betrachtet[1]), so findet man vollständige Uebereinstimmung, und hierdurch ist gezeigt, dass auch *bei denkbar allgemeinster Annahme* der mit den Molecülen verbundenen Polsysteme die Riecke'sche Betrachtungsweise dieselben Resultate liefert, wie der von mir gegebene allgemeine Ansatz. Jede der piëzoelectrischen Constanten $\varepsilon_{hk}$ ist durch das Potential $P$, die Constanten $\lambda_h$, $\mu_h$, $\nu_h$, von denen die Moleculardrehungen abhängen, und die diëlectrischen Constanten $k_{hk}$ ausgedrückt, und es ist nach den oben zusammengestellten Resultaten leicht, die Vereinfachungen anzugeben, die ihre Werthe infolge der vorhandenen Symmetrieelemente der Krystallform erleiden.

II. Durch den im Vorstehenden eingeschlagenen Weg ist zwar jede specielle Annahme über die Configuration des Polsystems, soweit es sich um Ableitung der Grundformeln der

---

1) Statt $a'$, $b'$, $c'$ kann man auch die oben direct gegebenen $\Xi$, $H$, $Z$ in Betracht ziehen, da der Bau der Werthe der ersteren, wie man leicht sieht, genau dem der letzteren gleich ist.

Piëzoelectricität aus den Riecke'schen Grundhypothesen handelt, überflüssig geworden, aber die Aufsuchung von Polsystemen mit bestimmten Symmetrieverhältnissen hat doch soviel eigenes Interesse und vermag vielleicht gar noch einst in Verbindung mit den chemischen Constitutionsformeln Aufschlüsse über die Anordnung der Atome im Molecül der Krystalle zu geben, dass ich es nicht für überflüssig gehalten habe, dieser Frage näher zu treten. Doch habe ich sie aus den oben (p. 639) erörterten Gründen specieller auf die Aufsuchung von *Potentialen* zugespitzt, welche bestimmte Symmetrieeigenschaften besitzen; die Ansätze, welche ich für die Potentiale gebe, gestatten jederzeit sogleich die Construction zugehöriger Polsysteme.

Bezeichnet $V$ das Potential eines Systems $S$ irgendwie vertheilter electrischer Massen, so gibt bekanntlich

$$\lambda \frac{\partial V}{\partial l}$$

das Potential eines Systems $S'$, welches dadurch erhalten wird, dass man $S$ parallel mit sich selbst aus seiner ursprünglichen Position um $\lambda/2$ in der Richtung $+l$ verschiebt und mit ihm dasjenige System combinirt, welches $S$, um $\lambda/2$ in der Richtung $-l$ verschoben und mit entgegengesetzten Ladungen versehen, liefert.

Behandelt man das neue System $S'$ in ähnlicher Weise, so kann man aus $V$ höhere Potentiale mannigfaltiger Art ableiten.

Um kurz zu reden, mag

$$\mu \frac{\partial^n V}{\partial l^n}$$

*das Potential des in der Richtung $l$ ver-$n$-fachten Systems $S$* heissen.

Ich betrachte ausschliesslich Punktsysteme, die aus einem einzelnen Pole durch Multiplication nach verschiedenen Richtungen erhalten werden. Ihr allgemeines Potential hat die Form:

$$P = \varkappa \frac{\partial^\nu \left(\frac{1}{r}\right)}{\partial a^\alpha \, \partial b^\beta \, \partial c^\gamma \ldots}, \tag{26}$$

wobei $\nu = \alpha + \beta + \gamma \ldots$ ist. Wir nennen $\alpha, \beta, \gamma \ldots$ den Grad der einzelnen, $\nu$ den Grad der gesammten Multiplication.

Diese Potentiale umfassen keineswegs alle überhaupt möglichen, wie denn in der That einige der von Hrn. Riecke benutzten nicht unter diese Form fallen; sie haben aber immerhin einen sehr allgemeinen Charakter und ausserdem den Vorzug, sich durch ein einziges Glied auszudrücken, welches ihre Symmetrie mit Leichtigkeit zu beurtheilen gestattet. Dasselbe gilt von den auf einen Einheitspunkt ausgeübten Componenten, wie auch von dem Potential und den Componenten der Wechselwirkung zwischen zwei gleichen Polsystemen.

Eine einfache Ueberlegung ergiebt folgende Sätze.

Multiplicationsrichtungen von *geradem* Grade kann man *einzeln*, solche von *ungeradem paarweise* mit den entgegengesetzten vertauschen, ohne den Werth des Potentiales zu ändern; die letzteren einzeln umgekehrt, ändern nur das Vorzeichen des Potentiales, aber nicht seine Symmetrieeigenschaften.

Das Potential $P$ hat ein Centrum der Symmetrie, wenn sein Gesammtgrad $\nu$ eine gerade Zahl ist.

Das Potential $P$ hat eine Symmetrieebene $E$, wenn die Multiplicationsrichtungen zu jener Ebene symmetrisch liegen oder gelegt werden können und auch die Grade der einzelnen Multiplicationen dieser Symmetrie entsprechen.

Das Potential $P$ hat eine $n$-zählige Symmetrieaxe $A$, wenn die Multiplicationsrichtungen zu je $n$ von gleichem Grade auf einem Rotationskegel um $A$ in gleichem Winkelabstande liegen. Multiplicationen parallel $A$ stören diese Symmetrie nicht.

Ausserdem ist $A$ eine zweizählige Symmetrieaxe auch dann, wenn in der Ebene normal zu $A$ Multiplicationsrichtungen liegen, deren Gesammtgrad gerade ist; Multiplicationen nach der Richtung von $A$, sowie solche, die für sich $A$ zu einer geradzähligen Symmetrieaxe machen, stören diese Symmetrie nicht.

Endlich ist $D$ eine $2m$-zählige Drehspiegelaxe[1]), wenn senkrecht zu $D$ $2m$ gleiche um $\pi/2m$ gegeneinander geneigte Multiplicationsrichtungen von ungeradem Grade liegen und

1) Eine $2m$-zählige Drehspiegelaxe besitzt eine Krystallform bekanntlich dann, wenn sie durch Drehung um $\pi/2m$ um jene Axe und durch Spiegelung in der zu ihr normalen Ebene mit sich selbst zur Deckung gelangt.

parallel $D$ eine Multiplication von gleichfalls ungeradem Grade stattfindet. Multiplicationen, welche für sich $D$ zu einer $4m$-zähligen Symmetrieaxe machen, stören diese Symmetrie nicht.

Unter Benutzung dieser Sätze kann man leicht Potentiale bilden, welche verlangte Symmetrieelemente besitzen. Im Folgenden sind für die Symmetrieverhältnisse der 32 Krystallgruppen Potentiale zusammengestellt, welche, wie mir scheint, den *niedrigst möglichen* Gesammtgrad $v$ besitzen; es gibt, sie aufzufinden, keine systematische Methode, daher ist denkbar, dass in dem einen oder anderen Falle noch ein Multiplicationssystem niedrigeren Grades gebildet werden kann; im ganzen glaube ich, dass die gegebenen die gewünschte Eigenschaft wirklich besitzen.

Die Anordnung der Gruppen ist nach dem beachtenswerthen Schema von Hrn. Schönflies [1]) vorgenommen, welches die Gesetzmässigkeiten der einzelnen Systeme am schönsten hervortreten lässt; auch die Bezeichnung ist die von ihm vorgeschlagene. In Klammern sind die Zahlen beigefügt, mit welchen Hr. Riecke l. c. die resp. Gruppen bezeichnet.

Neben dem Namen der Gruppe findet sich die symbolische Angabe der voneinander unabhängigen, für die Gruppe charakteristischen Symmetrieelemente.

$C$ bezeichnet die Existenz eines Symmetriecentrums,

$E_r$ diejenige einer Symmetrieebene normal zur Richtung $r$;

$A_p^q$ bedeutet, dass die Richtung $p$ eine $q$-zählige Symmetrieaxe,

$D_s^t$ dass die Richtung $s$ eine $t$-zählige Drehspiegelaxe ist,

$A_x^n \sim A_y^n \sim A_z^n$ bezeichnet, dass die $X$-, $Y$-, $Z$-Axe gleichwerthige Symmetrieaxen sind.

Eine kleine Figur erläutert jedesmal die Vertheilung der Multiplicationsrichtungen auf einer Kugelfläche; Punkte mit beigesetzten Buchstaben markiren die einzelnen Richtungen, welche im Hinblick auf ihre Umkehrbarkeit stets so gelegt werden konnten, dass die ihnen entsprechenden Marken sämmtlich auf der sichtbaren vorderen Halbkugel liegen. Nach dem auf p. 648 Gesagten gehören zu demselben Potential unend-

1) A. Schönflies, Krystallsysteme und Krystallstructur. Leipzig 1891. p. 555.

lich viele, aber allerdings in einer gewissen Hinsicht verwandte Polsysteme. Denn die einzelnen Beträge der bei den Multiplicationen vorzunehmenden Verschiebungen $\lambda$ kommen in dem Ausdruck (26) für das Potential $P$ gar nicht vor, bleiben also ganz beliebig. Hieraus erhellt die Wahrheit der oben gemachten Bemerkung, dass unter Umständen das Potential eine viel höhere Symmetrie besitzt, als das entsprechende Polsystem, dem man durch Benutzung von lauter verschiedenen Längen $\lambda$ viele von den Symmetrieelementen nehmen kann, welche das Potential charakterisiren. Um die Gesetzmässigkeit der Polsysteme am leichtesten zu übersehen, wird man bei ihrer Construction stets Längen $\lambda$, die gleichberechtigten Multiplicationsrichtungen entsprechen, auch gleich wählen; hierdurch erhält man dann das dem gegebenen Potential zugehörige System höchster Symmetrie.

Da jede Multiplication die Anzahl der vorhandenen Pole verdoppelt, so erkennt man, dass zu einem Potential $\nu$-ten Grades ein System von $N = 2^\nu$ Polen gehört; aber diese oft sehr grosse Anzahl kann sich durch das Zusammenfallen verschiedener Pole erheblich reduciren.

Zwei Beispiele von allgemeinerem Interesse mögen dies belegen.

Eine specielle Art *sechszähliger Symmetrieaxen* erhält man, wenn man für $P$ den sechsten Differentialquotienten von $1/r$ nach sechs Richtungen nimmt, welche in einer Ebene liegen und um $60^0$ gegeneinander geneigt sind; dies gibt $\nu = 6$, $N = 64$. Das zugehörige Polsystem gibt für lauter gleiche $\lambda$ folgendes Bild. Man zeichne zwei concentrische regelmässige Sechsecke mit parallelen Seiten, das äussere von doppelter linearer Grösse. Im Centrum bringe man die Masse $+ 6$, in den Ecken des kleineren Sechseckes je die Massen $- 2$, in den Ecken des grösseren je die Massen $- 1$, in seinen Seitenmitten je die Massen $+ 2$ an. Die Gesammtzahl aller Pole ist $= 19$.

Eine einfache Multiplication nach der Normalen auf der Ebene dieses Systems $S$ liefert ein neues $S'$, das ein Beispiel gibt für den Fall, dass das Polsystem kein Moment besitzt, aber trotzdem eine electromotorische Kraft auf seinen Mittelpunkt ausübt.

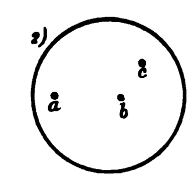
beiden Ebenen verschiedene. Di
hier, wie gesagt, alle *einfach* sin

Nach dem soeben Gesagte
$N = 2^{\nu}$ der überhaupt bei gegebe
wegs immer vorhanden.

**I. T**

1. *Hol*

Das einfach
tiplicationsrichtu
Grade, die keine
dürfen, dass ein
resp. eine Drehs
diesen Richtungen können zusamm
der Symmetrie verträgliche Grad d
die kleinste Polzahl $N = 16$.



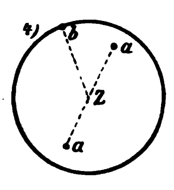

2. *Hemiëdrische*

Drei Multipl
ersten Grade, die
nügen müssen; *v*

**II. Mon**

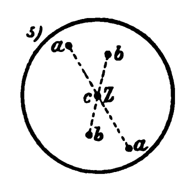
3. *Holoëdrisch*

4. *Hemiëdrische Gruppe* (3), $E_z$.




Zwei zur $Z$-Axe symmetrische Multiplicationsrichtungen $a$ und ausserdem eine normal zur $Z$-Axe liegende $b$ vom ersten Grade. Der Winkel zwischen $b$ und der Ebene durch beide $a$ muss von 0 und $\pi/2$ verschieden sein; $\nu = 3$, $N = 8$.

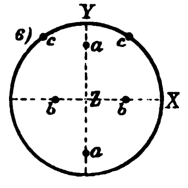
5. *Hemimorphe Gruppe* (2), $A_z^2$.




Zu den Multiplicationsrichtungen unter 3. tritt noch eine fünfte $c$ vom ersten Grade parallel der $Z$-Axe; $\nu = 5$, $N = 32$.

### III. Rhombisches System.

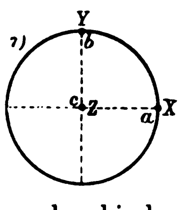
. *Holoëdrische Gruppe*; $CA_z^2A_x^2$ oder $CA_z^2E_x$.




Das einfachste Potential dieser Gruppe besitzt zwei in einer Hauptebene zu einer Coordinatenaxe symmetrisch liegende Multiplicationsrichtungen $a$ vom ersten Grade; $\nu = 2$, $N = 4$.

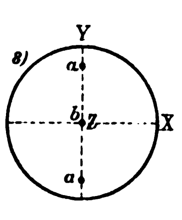
Eine Erweiterung, die vielleicht naturgemäss erscheint, da jenes Potential einem ganz in einer Ebene liegenden Polsystem entspricht, erhält man, indem man noch zwei Multiplicationsrichtungen ersten Grades $b$ in der $ZX$- und zwei $c$ in der $XY$-Ebene hinzunimmt, die symmetrisch resp. zur $Z$- und $Y$-Axe liegen, aber andere Winkel einschliessen, als die $a$, sodass die drei Coordinatenaxen ungleichwerthig, aber von verwandtem Charakter sind; $\nu = 6$, $N = 64$.

7. *Hemiëdrische Gruppe* (5), $A_z^2A_x^2$.



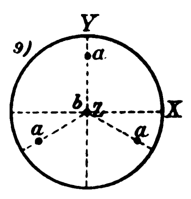

Drei Multiplicationsrichtungen $a$, $b$, $c$ parallel den Coordinatenaxen, von ungeradem, aber verschiedenem Grade. Die kleinsten Werthe für $\alpha$, $\beta$, $\gamma$ würden also 1, 3, 5, für $\nu$ daher 9, für $N$ 512 sein; $\alpha = \beta = \gamma = 1$ würde die drei Axen gleichwerthig machen und ist also im rhombischen System nicht zulässig.

8. *Hemimorphe Gruppe* (4), $A^{z2}E_x$.



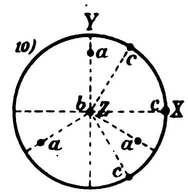

Eine Multiplicationsrichtung $b$ in der $Z$-Axe, zwei dazu symmetrische $a$ in der $YZ$- oder $XZ$-Ebene, alle vom ersten Grade; $\nu = 3$, $N = 8$. Erweiterung wie bei 6.

### IV. Rhomboëdrisches System.



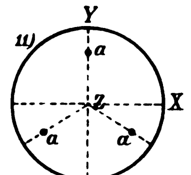

9. *Holoëdrische Gruppe,* $CA_z^3 A_x^2$ oder $CA_z^3 E_x$.

Drei Multiplicationsrichtungen *a* in drei um 120° gegeneinander geneigten Meridianebenen unter gleichen Winkeln gegen die *Z*-Axe, eine parallel der *Z*-Axe, alle vom ersten Grade; $\nu = 4$, $N = 16$.



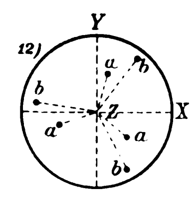

10. *Enantiomorph-hemiëdrische Gruppe* (17), $A_z^3 A_x^2$.

Zu den vorigen sind noch drei zu den resp. *a* und *b* normale Multiplicationsrichtungen *c* vom ersten Grade hinzuzunehmen; $\nu = 7$, $N = 128$.



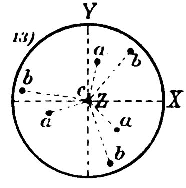

11. *Hemimorph-hemiëdrische Gruppe* (14), $A_z^3 E_x$.

Das System 9 ohne die Multiplicationsrichtung *b* parallel der Hauptaxe; $\nu = 3$, $N = 8$.




12. *Paramorph-hemiëdrische Gruppe,* $CA_z^3$.

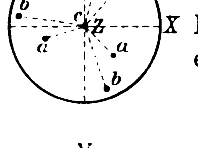
Zwei Systeme *a* und *b* der vorigen Art, von verschiedenem Oeffnungswinkel und gegeneinander um einen Winkel zwischen 0° und 60° gedreht; $\nu = 6$, $N = 64$.




13. *Tetartoëdrische Gruppe* (18), $A_z^3$.

Zu dem vorigen System kommt noch eine Multiplicationsrichtung parallel der *Z*-Axe vom ersten Grade; $\nu = 7$, $N = 128$.

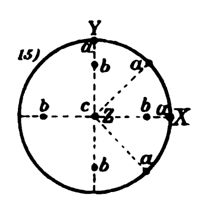
### V. Tetragonales System.




14. *Holoëdrische Gruppe,* $CA_z^4 A_x^2$ oder $CA_z^4 E_x$.

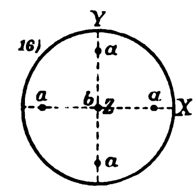
Vier Multiplicationsrichtungen in den Hauptebenen, um gleiche Winkel gegen die *Z*-Axe geneigt, sämmtlich vom ersten Grade; $\nu = 4$, $N = 16$.

15. *Enantiomorph-hemiëdrische Gruppe* (8), $A_z^4 A_x^2$.



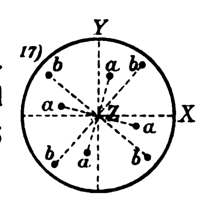

Vier Multiplicationsrichtungen $a$ ersten Grades, um 45⁰ gegeneinander geneigt in der $XY$-Ebene, vier desgleichen $b$ angeordnet wie in (14), eine $c$ parallel der $Z$-Axe; $\nu = 9$, $N = 512$.

16. *Hemimorph-hemiëdrische Gruppe* (6), $A_z^4 E_x$.



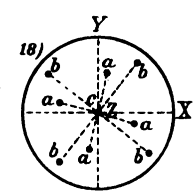

Das System 14, ergänzt durch eine Multiplicationsrichtung ersten Grades parallel der $Z$-Axe; $\nu = 5$, $N = 32$.

17. *Paramorph-hemiëdrische Gruppe*, $C A_z^4$.



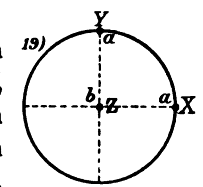

Zwei Systeme der Art 14 mit verschiedenen Neigungswinkeln und um einen Winkel zwischen 0⁰ und 45⁰ gegeneinander gedreht; $\nu = 8$, $N = 256$.

18. *Tetartoëdrische Gruppe* (9), $A_z^4$.



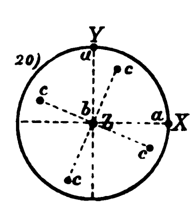

Das vorige System, nur ergänzt durch eine Multiplicationsrichtung $c$ ersten Grades in der $Z$-Axe; $\nu = 9$, $N = 512$.

19. *Hemiëdrische Gruppe mit zweizähliger Drehspiegelaxe* (7), $D_z^2 A_x^2$.



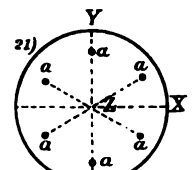

Zwei Multiplicationsrichtungen $a$ gleichen und zwar ungeraden Grades parallel $X$ und $Y$, eine $b$ mit davon verschiedenem ungeradem Grade parallel $Z$. Die kleinsten möglichen Grade sind $\alpha = 1$, $\beta = 3$, daher $\nu = 5$, $N = 32$.

20. *Tetartoëdrische Gruppe mit Drehspiegelaxe* (10), $D_z^2$.



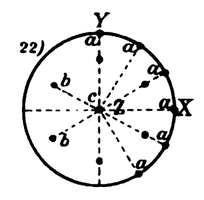

Das vorige System, ergänzt durch 14 in um einen Winkel zwischen 0⁰ und 45⁰ gedrehter Lage. $\beta$ kann hier $= 1$ sein, also $\nu = 7$, $N = 128$.

### VI. Hexagonales System.



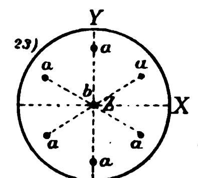

21. *Holoëdrische Gruppe,* $C A_z^6 A_x^2$ oder $C A_z^6 E_x$.

Sechs Multiplicationsrichtungen *a* ersten Grades, die in einem Kreiskegel um die *Z*-Axe gleichmässig vertheilt sind; $\nu = 6$, $N = 64$.



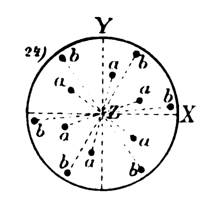

22. *Enantiomorph-hemiëdrische Gruppe* (13), $A_z^6 A_x^2$.

Sechs Multiplicationsrichtungen *a* in der *XY*-Ebene, um 30° gegeneinander geneigt, sechs *b* angeordnet wie in 21, eine *c* parallel der *Z*-Axe, alle vom ersten Grade; $\nu = 13$, $N = 8192$.



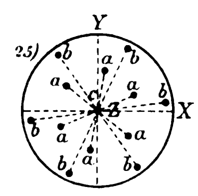

23. *Hemimorph-hemiëdrische Gruppe* (11), $A_z^6 E_x$.

Das System 21, ergänzt durch eine Multiplication ersten Grades nach der *Z*-Axe; $\nu = 7$, $N = 128$.



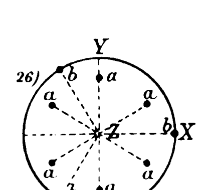

24. *Paramorph-hemiëdrische Gruppe,* $C A_z^6$.

Zwei Systeme der Gattung 21 von verschiedenem Oeffnungswinkel und um einen Winkel zwischen 0° und 30° gegeneinander gedreht; $\nu = 12$, $N = 4096$.




25. *Tetartoëdrische Gruppe* (16), $A_z^6$.

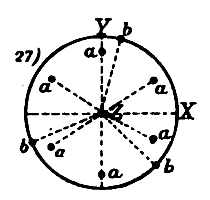
Das vorige System durch eine Multiplication *c* ersten Grades nach der *Z*-Axe ergänzt; $\nu = 13$, $N = 8192$.




26. *Hemiëdrische Gruppe mit dreizähliger Symmetrieaxe* (12), $A_z^3 E_z A_x^2$.

Sechs Multiplicationsrichtungen *a* ersten Grades, wie in 21, und drei in der *XY*-Ebene um 120° gegeneinander geneigte und zu drei der ersteren normale *b* vom ersten Grade; $\nu = 9$, $N = 512$.

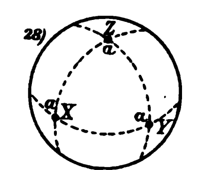
27. *Tetartoëdrische Gruppe mit dreizähliger Symmetrieaxe* (15), $A_z^3 E_z^4$.




Das vorige System, nur halbiren die $b$ nicht die Winkel zwischen den Ebenen der $a$, dürfen aber auch nicht in diese Ebenen fallen; $\nu = 9$, $N = 512$.

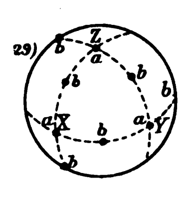
**VII. Reguläres System.**

28. *Holoëdrische Gruppe*, $C A_x^4 A_y^4$.



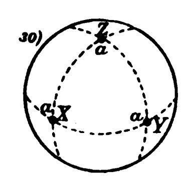

Drei Multiplicationsrichtungen $a$ zweiten Grades nach den Hauptaxen, $\nu = 6$, $N = 64$.

29. *Enantiomorph-hemiëdrische Gruppe* (21), $A_x^4 A_y^4$.



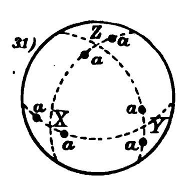

Neun Multiplicationsrichtungen ersten Grades, davon drei $a$ in den Hauptaxen, die sechs übrigen $b$ in den Hauptebenen um 45° dagegen geneigt und so angeordnet, dass die drei Hauptaxen gleichwerthig sind; $\nu = 9$, $N = 512$.

30. *Hemimorph-hemiëdrische Gruppe* (19), $D_x^3 D_y^3$.



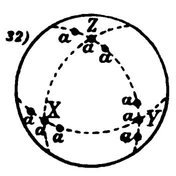

Drei Multiplicationsrichtungen $a$ ersten Grades in den Hauptaxen; $\nu = 3$, $N = 8$.

31. *Paramorph-hemiëdrische Gruppe* $C, A_x^2 \sim A_y^2 \sim A_z^2$.




Sechs Multiplicationsrichtungen $a$ ersten Grades in der $YZ$-, $ZX$-, $XY$-Ebene symmetrisch zu einer darin befindlichen Hauptaxe gelegen unter einem zwischen 0° und 45° liegenden Neigungswinkel; $\nu = 6$, $N = 64$.

32. *Tetartoëdrische Gruppe* (20), $A_x^2 \sim A_y^2 \sim A_z^2$.




Combination des Systems 30 und 31; $\nu = 9$, $N = 592$.

Unter den vorstehenden 32 Potentialen und den entsprechenden Polsystemen findet man von den fünf Fundamentaltypen, welche Hr. Riecke benutzt, nur zwei. Sein

„einaxiges Polsystem" kann nicht auftreten wegen dessen unendlichzähliger Symmetrieaxe, sein „ditetragonales" und sein „dihexagonales Polsystem" sind durch die hier zum Grunde gelegte Operation der successiven Multiplication überhaupt nicht zu erhalten, sondern nur die ihnen nahe verwandten 15 und 22. Dagegen tritt sein „tetraëdrisches Polsystem" in 30 ganz rein, sein „trigonales Polsystem" in 11 allerdings etwas verallgemeinert auf.

Einen wichtigen principiellen Unterschied zwischen den Riecke'schen und den vorstehenden Polsystemen will ich nicht übergehen, weil er neben der der Krystallform genau entsprechenden Symmetrie am meisten in Betracht kommt. Während die Riecke'schen Systeme zu nicht geringem Theil ein von Null verschiedenes Moment zeigen, sind die Momente aller obigen gleich Null; denn es gilt der leicht erkennbare Satz, dass für jedes Polsystem, welches durch successive Multiplication aus einem Punkt gebildet ist, und dessen Grad gleich oder grösser als zwei ist, das Moment verschwindet. Hierdurch vereinfacht sich die Theorie erheblich, denn die oben mit $a''$, $a'''$, $b''$, $b'''$, $c''$, $c'''$ bezeichneten Antheile von den erregten Momenten kommen in Wegfall.

Ich lege hierauf einigen Werth, weil jenen Gliedern gewisse Erscheinungen entsprechen würden, die in der Praxis noch nicht beobachtet sind.

III. Die gemeinsamen Beobachtungen über Piëzoelectricität hatten in mir gleichzeitig mit meinem Freund Riecke den Gedanken an eine moleculare Theorie dieser Erscheinungen erweckt. Andere Arbeiten drängten damals jenen Plan in den Hintergrund; die vorstehenden Untersuchungen haben mich aber zur Wiederaufnahme meiner ursprünglichen Gedanken geführt, und ich erlaube mir im Nachstehenden kurz noch eine andere Auffassungsweise des Phänomens der Piëzoelectricität mitzutheilen, die mir vor der Riecke'schen in mancher Hinsicht den Vorzug grösserer Einfachheit zu haben scheint.

Hr. Riecke stellt sich die Molecüle vor als dielectrisch polarisirbare Körper, um welche sich ein *unveränderliches* System von electrischen Polen gruppirt; ich betrachte dagegen die Molecüle als dielectrisch nicht polarisirbar, aber die in ihnen befindlichen, etwa an den einzelnen Atomen haftenden

Pole als *gegeneinander verschiebbar.* Die Erscheinungen im electrischen Felde, wie bei Einwirkung von Deformationen, sind dann nur Folge und Ausdruck von innermolecularen Umlagerungen. Dass solche in beiden Fällen eintreten müssen, ergiebt sich von selbst, wenn man die electrisch geladenen Theile als unter ihrer Wechselwirkung und etwaigen äusseren electrischen Kräften im Gleichgewicht befindlich annimmt.

Allerdings scheint sich dieser Auffassung sogleich eine grosse Schwierigkeit entgegenzustellen, da ein Molecül, welches im natürlichen Zustande kein electrisches Moment besitzt, dergleichen auch bei einer *gleichförmigen* Deformation nicht erhält, und eines, welches ursprünglich ein Moment nach irgend einer Richtung hat, jenes durch dieselbe Ursache auch nur in sehr specieller Weise ändert.

Indessen würde die Annahme, dass bei gleichförmiger Dilatation des Volumenelementes — welche bekanntlich *stets* stattfindet — auch das einzelne Molecül sich *gleichförmig* dilatirt, eine ganz willkürlich specielle sein, die voraussetzen würde, dass das Molecül lauter gleichwerthig gelegene Atome enthält. Solche specielle Anordnung ist aber überhaupt nur bei ganz besonders einfacher Symmetrie (z. B. in Gruppe 30) möglich, und auch da keineswegs nothwendig; daher ist jene Schwierigkeit in Wirklichkeit wohl nur eine scheinbare.

Benutzt man das Beobachtungsresultat, dass die piëzoelectrischen Erregungen den ausgeübten Drucken anscheinend in weiten Grenzen proportional sind, so gelangt man dazu, dass auch die den einzelnen Molecülen ertheilten Momente diesen Grössen oder aber den Deformationen des Volumenelementes proportional sein müssen. Damit ist zugleich die Möglichkeit der Zerlegung der erregten Molecularmomente $\mathfrak{a}$, $\mathfrak{b}$, $\mathfrak{c}$ in die Antheile, welche von der Drehung, von der gleichförmigen und von der ungleichförmigen Dilatation herrühren, geliefert.

Die ersten beiden Theile sind durch die Formeln (17) gegeben; sie werden aber ganz vernachlässigt werden können, wenn man die Vorstellung fasst, dass *in irgend einem Zustande* des Volumenelementes, z. B. unter dem Drucke und der Temperatur, bei welcher der Krystall sich bildete, die einzelnen Molecüle *kein* Moment besassen. Die in II gegebene Zusammenstellung zeigt, dass man für jede Krystallgruppe Polsysteme

ınn, welche dieser Anforderung genügen.
ɔm anderen, für die Untersuchung als
·licher) Zustand bezeichneten, die Moment
lnung der Deformationsgrössen, welche das
im Uebergang in diesen Zustand erfahren
klein erster Ordnung, und daher ihre Ve
ere Deformationen nur von zweiter Ordn
der Einfachheit halber annehmen und ble
erhalb jenes Systems von Annahmen, das
rbeit zu Grunde gelegt habe und dess
sher überall mit der Beobachtung im Ei
l.

bleitung der Grundformeln für die err
, c des Molecüles kann dann in dersel
iger Benutzung der Symmetrieverhältnisse
ıs früher für die Momente *a*, *b*, *c* der
eigt habe; man kann aber auch an S
n rein geometrische Betrachtungen setze
en Vorzug grösserer Anschaulichkeit besit
ı vortheilhaft, wie vorher die *gesammten*
llein in Betracht zu ziehenden Rest zu
n je sechs Theile, welche den sechs Def

## 4. *Ueber einige Methoden der Bestimmung von Schwingungszahlen hoher Töne; von F. Melde.*

1. Zur Bestimmung von Schwingungszahlen können sehr verschiedene Methoden angewendet werden, doch zeigt es sich, dass alle diese Methoden mehr oder weniger ihren Dienst versagen, wenn es sich darum handelt, die Schwingungszahlen hoher und höchster Töne und noch darüber hinausgehender Schwingungen, welche von keinem Ohre mehr wahrgenommen werden, zu bestimmen. Dass dem so ist, wird man erkennen, wenn man sich nur schon der Aufgabe gegenüber befindet: Die Schwingungszahl einer kleinen Stimmgabel zu bestimmen, die in Wirklichkeit z. B. 5000 Schwingungen macht, welche Zahl zunächst aber unbekannt ist. Man könnte daran denken, eine schwingende Saite zu benutzen und aus deren Longitudinalton, im Vergleich mit dem Tone der Gabel, die Schwingungszahl der letzteren nach einer, für den Saitenton geltenden theoretischen Formel, zu berechnen. Aber, wenn es auch möglich ist, der Saite einen brauchbaren Longitudinalton von entsprechend hoher Schwingungszahl zu entlocken, so kommt dann doch, wenn der Einklang des Saitentons mit dem der Gabel erreicht zu sein *scheint*, — für das Ohr die Hauptschwierigkeit hinzu: nämlich die Entscheidung darüber, ob ersterer Ton wirklich unisono mit letzterem ist oder vielleicht eine höhere oder tiefere Octave mit letzterem bildet, was bekanntermaassen mit Bestimmtheit zu entscheiden so gut wie unmöglich ist. Dieselbe Schwierigkeit kommt zum Vorschein, falls man mit einer Sirene die Bestimmung machen will. Die gewöhnlichen Sirenen bleiben mit ihren Tönen unter 5000 zurück und müsste für hohe Töne ein Sirenenrad mit sehr vielen Zähnen und sehr rascher Umdrehung zur Verwendung kommen. Mit einer von mir construirten Einrichtung, die sehr einfach herzustellen ist und welche ich an einer anderen Stelle unter dem Namen „*Riefensirene*“ beschreiben werde, können leicht Töne mit bis zu 40 000 Schwingungen

werden; aber es kommt auch hierbei
eit der Octavenbestimmung beim Vergleic
Tone der Stimmgabel hinzu.
nders liegen die Dinge, wenn es gelingt, b
der Schwingungszahlen hoher Töne die
eobachten. Es gehört hierzu vor allen
s Ohr; ferner müssen die beiden primär
er Töne liefern, welche nicht sofort nac
bez. Anstreichen wieder verhallen und
ler Benutzung der Differenztöne wohl bei
len Gabeln, Stäben, Glocken und Platt
ngenden Luftsäulen zu brauchen sein. Ic
enen Wahrnehmungen mittheilen, welche i
eln gemacht habe, die Appunn zu einen
bere Tongrenze zusammenstellte. Die
eginnt mit der Gabel des viergestrichen
wingungen, welcher Gabel noch 30 weite
gszahl des achtgestrichenen $E^8$ mit angeb
ie ganze Reihe der Gabeln liefert drei O
Octave mit der physikalischen reinen d
1, $^9/_8$, $^5/_4$, $^4/_3$, $^3/_2$, $^5/_3$, $^{15}/_8$, 2. Von
beln bin ich, falls dieselben mit dem V

| Primäre Töne | Differenztöne | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $C^4$ 2048 | | | | | | | |
| | 256 | | | | | | |
| $D^4$ 2304 | | 512 | | | | | |
| | 256 | | 682,66 | | | | |
| $E^4$ 2560 | | 426,66 | | 1024 | | | |
| | 170,66 | | 768 | | 1365,33 | | |
| $F^4$ 3730,66 | | 512 | | 1109,33 | | 1792 | |
| | 341,33 | | 853,33 | | 1536 | | 2048 |
| $G^4$ 3072 | | 682,66 | | 1280 | | 1792 | |
| | 341,33 | | 1109,33 | | 1536 | | |
| $A^4$ 3413,33 | | 768 | | 1365,33 | | | |
| | 426,66 | | 1024 | | | | |
| $H^4$ 3840 | | 682,66 | | | | | |
| | 256 | | | | | | |
| $C^5$ 4096 | | | | | | | |

wobei zu bemerken ist, dass die erste Verticalreihe der Differenztöne dem Zusammenklang der Secunden, die zweite dem der Terzen etc. gilt. Eigentlich verschiedene Differenztöne gehören demgemäss den Zahlen:

170,66 192 213,33 224 256 263 277,33 320 341,33 etc.

bez. deren zwei-, vier- und achtfachen Multiplen, d. h. den ersten, zweiten und dritten Octaven, an. Denn es gibt z. B. 1365,33/8 die Zahl 170,33, 1109,33/4 die Zahl 277,33 etc.

Bekanntlich pflegt Appunn dem genannten Stimmgabelapparat sieben grössere Stimmgabeln auf Resonanzkästen beizuliefern, welche den Tönen:

170,66 256 341,33 426,66 512 682,66 768

entsprechen und welche Stimmgabeln beim Vergleich der wahrgenommenen Differenztöne benutzt werden können. Ich selbst ziehe es vor, das Appunn'sche Sonometer mit 33 Zungen der kleinen Octave vom $C$ mit 128 bis zum $C^1$ mit 256 und ebenso noch zwei andere Zungensonometer, welche ich mir hier in Marburg habe anfertigen lassen, nämlich das eine mit 65 Zungen für $C^1$ bis $C^2$ und das andere ebenfalls mit 65 Zungen von $C^2$ bis $C^3$, zu benutzen. Man hat in diesen Sonometern viel ausreichendere Hülfsmittel beim Feststellen von Differenztönen, indem man hierbei über Vergleichstöne verfügt, die von 4 zu 4 bez. von 8 zu 8 Schwingungen fortschreiten.

Ein Beispiel einer solchen Tonhöhenbestimmung mittels der Differenztöne mag nun hier mitgetheilt werden. Bei dem Apparate des Marburger Instituts gibt Appunn die Gabel

Nr. IX mit 4608, die Gabel Nr. X mit 5120 Schwingungen an. Die letztere Gabel hatte aber, da sie zum Aufschreiben ihrer Schwingungen, wie wir später sehen werden, eine kleine Belastung bekam, nicht die Schwingungszahl 5120, sondern eine etwas geringere. Beim gleichzeitigen Anschlag mit Nr. IX hörte ich einen Differenzton, der am besten mit dem der Zunge Nr. 54 des Sonometers für die eingestrichene Octave übereinstimmte. Dieser Differenzton war demgemäss gleich 256 + 4 . 54 = 472. Die Angabe Appunn's für Gabel Nr. IX mit 4608 als richtig angenommen, würde meine Beobachtung demnach das ein wenig belastete Nr. X mit 4608 + 472 = 5080, d. h. um 40 Schwingungen geringer, ergeben haben. Wurde die Belastung von X beseitigt, so stimmte der Differenzton mit der Zunge Nr. 61 überein und war mithin gleich 256 + 4 . 61 = 500 und hiernach X gleich 4608 + 500 = 5108, d. h. um 12 Schwingungen tiefer wie nach der Angabe von Appunn. Hr. Appunn jun. war so frenndlich, mir einige Gabeln vom Originalapparate seines Vaters zu übersenden und konnte ich mit dem Original X und meiner Gabel IX deutlich erkennen, dass der Differenzton höher war, als der zwischen meinen beiden Gabeln IX und X. Ferner erkannte ich sofort, dass das Original X und meine Gabel zusammen klingend, rasche Schwebungen gaben, womit der Beweis geliefert war, dass in der That das Marburger X tiefer war, als das Original X. Man erkennt hieraus aber, dass sich mit den Differenztönen Tonhöhenbestimmungen bei hohen Tönen machen lassen. Immerhin wird auch hierbei im allgemeinen, wenn die Höhe der Differenztöne erkannt werden soll, ein Zweifel entstehen können, in welcher Octave der Differenzton zu suchen ist. Denn gesetzt, es wäre bei der eben mitgetheilten Beobachtung ein Differenzton gehört worden, der anscheinend mit dem Zungenton Nr. 61 des Sonometers der eingestrichenen Octave unisono erschiene und wäre ferner von der Gabel X gar nichts über ihre Schwingungszahl bekannt, so könnte man zweifellos auch einmal glauben, der Differenzton wäre wirklich eine Octave höher wie das Nr. 61 und mache nicht 500, sondern 1000 Schwingungen. Die Gabel X würde dann nicht mit 5108, sondern mit 5608 Schwingungen anzunehmen sein. Wenn man also nicht aus den Dimensionen der Gabeln oder

vielleicht noch aus Schwebungen zwischen dem Differenzton und einem Vergleichston auf sichere Annahmen kommt, wird immerhin auch hier eine Schwierigkeit einer Tonhöhenbestimmung vorkommen können.

3. Wesentlich anders ist es, wenn das *Auge* eintreten kann und aus einer Schwingungsfigur, aus Knotenlinien, Staubwellen etc. sichere Schlüsse zu ziehen vermag. Methoden, welche dahin gehören, sind die *vibrographischen* und insbesondere auch die Methode der Benutzung der Kundt'schen *Staubfiguren.* Zu dieser letzteren Methode mögen zunächst hier einige Bemerkungen gemacht werden. Es unterliegt keinem Zweifel, dass die Staubwellen, wie sie von einem *longitudinal* schwingenden *Stab* nach der Kundt'schen Methode erzeugt werden, mit Leichtigkeit dahin führen können, die Schwingungszahlen bis zu 8000 und mehr zu bestimmen. Es kommt hierbei ganz darauf an, ob der betreffende Klangstab noch hinreichend stark longitudinal erschüttert werden kann. Es gelang mir, noch einem Stahlstab von 8 mm Durchmesser und 500 mm Länge seinen zweiten Oberton zu entlocken und mit ihm Staubwellen zu erhalten, welche sehr regelmässig ausfielen und von denen $46\lambda/2$ oder $23\lambda$ auf 758 mm gingen. Da sich die Zahl der Schwingungen des Grundtons eines so kurzen Stahlstabes mit einem Zungensonometer mit Sicherheit nicht bestimmen liess, so bestimmte ich zunächst den Grundton eines langen Stahlstabes derselben Art von 2080 mm Länge. Es stimmte dieser möglichst mit Zunge Nr. 14 eines Zungensonometers der zweigestrichenen Octave überein und wäre hiernach dieser Ton einer von $512 + 8 . 14 = 624$ Schwingungen. Nach der Gleichung

$$N . \lambda = v$$

müsste nun in unserem Falle, da der Stab mit seiner ganzen Länge gleich 2080 mm = 2,08 m, mithin die Wellenlänge des betreffenden Grundtons gleich 4,16 m ist,

$$624 . 4{,}16 = v = \text{ca. } 5100\,\text{m}$$

sein, was in der That zutrifft, vorausgesetzt, dass man die linke Seite des Zahlenwerthes 2595,8 mit 2 multiplicirt, woraus sich ergiebt, dass der Longitudinalgrundton des langen

**Stabes nicht 624, sondern 2:624 oder 1248 Schwingungen machte. Hiernach berechnet sich der Grundton des kurzen Stabes von 500 mm Länge zu**

$$N = \frac{2080}{500} \cdot 1248 = 5195$$

**und demgemäss dessen zweite Oberton gleich 10390. Sehen wir nun zu, was unsere Staubwellen für ein Resultat ergaben. Da die Lufttemperatur 16° C. war, so wollen wir die Schallgeschwindigkeit in der Luft zu 341 m annehmen. Demgemäss wäre**

$$N \cdot \frac{0{,}758}{23} = 341$$

**oder**

$$N = 341 \cdot \frac{23}{0{,}758} = 10347\,,$$

**welcher Werth unserem, mittels des Gehöres nach einem Zungensonometer bestimmten, $N = 10390$ gegenüber um 43 Schwingungen weniger ausgefallen ist. Es muss jedoch bemerkt werden, dass das *C'* des Marburger Sonometers von Appunn gegen eine von R. König gelieferte Normalgabel mit *C'* gleich 256 Schwingungen um 2,6 Schwingungen zu tief** ist. Da nun meine beiden Sonometer der ein- und zweigestrichenen Octave nach dem Appunn'schen Sonometer der kleinen Octave gestimmt sind, so war das $C^2$, welches oben mit 512 Schwingungen angenommen wurde, nicht mit 512, sondern 253,4 . 2 = 506,8 anzunehmen, und ist hiernach der mittels des Ohrs bestimmte Zungenton für den Ton des langen Stahlstabes 506,8 + 8 . 14 = 618,8, d. h. der Grundton des Stabes 1237,6 und somit der Grundton des 500 mm langen Stabes gleich 2080/500 . 1237,6 = 5049, d. h. dessen zweiter Oberton gleich 10298. Unser obiger Werth 10347 wird nunmehr um 49 Schwingungen höher gefunden, wie der mit Hülfe des Ohres bestimmte. Beachten wir aber, dass 341 die Schallgeschwindigkleit bei 16° in freier Luft und dass in einem 15 mm weiten Glasrohr diese Geschwindigkeit geringer und vielleicht nur 340 m ist, so würde die aus den Staubwellen erhaltene Schwingung 10316 werden und nunmehr nur um 18 Schwingungen von der durchs Ohr erhaltenen abweichen.

Es leuchtet aus dem vorausgehenden ein, dass für *longi-*

*tudinal*'schwingende *Stäbe* die Kundt'sche Methode mit grossem Vortheil Anwendung finden kann, um Schwingungszahlen etwa bis zu 10 000 hin zu bestimmen. Ob auch transversal schwingende Körper mit *hoher* Schwingungszahl sich so verwenden lassen, dass sie ihre Schwingungen in ein Luftrohr übertragen, bleibt vorläufig dahingestellt.

4. Eine von mir nun weiter ausgebildete und angewandte Methode zur Bestimmung hoher Schwingungszahlen ist bei allen schwingenden Körpern, und zwar für Longitudinal- wie Transversalschwingungen, verwendbar. Sie ist eine *vibrographisch-mikroskopische Methode,* wobei auf einem Glasstreifen feine Wellen entstehen, die hernach mit einem Mikroskop beobachtet und zur betreffenden Bestimmung der Schwingungszahlen verwendbar gemacht werden können

Krass u. Landois[1]) verfuhren bei ihrer Untersuchung über „*Schrilltöne*", um namentlich auf Glas deutliche Riefenfiguren zu erhalten, welche dauernd blieben, und hiernach mit dem Mikroskop untersucht werden konnten, so, dass sie die Schreibfläche mit einer dünnen Gummilösung überzogen und diese vor dem Versuche eintrocknen liessen. Hat man aber, wie ich, bei den folgenden Versuchen einen weichen Ueberzug nöthig und viele Versuche der Art anzustellen, von denen namentlich zu erwarten steht, dass sie nicht alle sofort gut gelingen, dass man also vielleicht mehrfach von neuem einen Glasstreifen mit einem Ueberzug zu überziehen hätte, so empfiehlt es sich sehr, diese Streifen mit einer ganz dünnen Fettschicht zu überziehen. Man schmilzt zu dem Ende Stearin und Olivenöl zusammen, um eine entsprechend weiche Masse zu bekommen. Von ihr bringt man auf den Glasstreifen eine kleine Menge und streicht dann diese soweit mit dem Finger aus, dass nur ein feiner Ueberzug verbleibt. Führt man über diesen nun einen schwingenden Körper, z. B. eine mit einem Schreibfederchen versehene Stimmgabel mit hohem Ton hin, so erhält man im Ueberzug die gewünschten Wellenzüge. Sind diese aber vielleicht noch nicht nach Wunsch ausgefallen, so streicht man von neuem, ohne etwa neues Fett aufzutragen,

---

1) Krass u. Landois, Pogg. Ann. **150.** p. 565. 1873.

Finger über den Streifen, macht so den Ueberzug
act und wiederholt den Versuch mit der Gabel zum
l etc.

uchtet nun aber ein, dass solche Glasstreifen auch
sich verwenden lassen, nämlich so, dass der
de Körper in seiner ihm gegebenen Lage verbleibt
über ihn den Glasstreifen zieht. Dies ist die Art,
r im Folgenden die Glasstreifen zur Verwendung
zu denken sind.

agt sich zunächst, wie man mit dem Finger schliess-
den Glasstreifen hinzustreichen hat, um ihn in ge-
Veise mit einer ganz dünnen Fettschicht zu über-
Bei diesem Ueberstreichen entstehen im Fettüberzug
htung des Streichens mehr oder weniger feine Riefen.
tändlich wird bei den hier in Betracht kommenden
der Glasstreifen der *Länge* und nicht der Quere
h über die Schreibfederchen, welche an den tönenden
Körpern angeheftet sind, hingezogen. Sollen dann in dem Fettübergug möglichst deutliche Wellenzüge sich bilden, so achte man darauf, dass das schliessliche Ueberstreichen mit dem Finger nicht in der

d

r

. 1.

parat jederzeit zur Demonstration bez. zur Wiederholung von Messungen verwendet werden kann.

5. Die Messung der Wellenlängen dieser mikroskopischen Wellenzüge geschieht mit einem Schlittenmikrometer. Das von mir benutzte hatte eine Ganghöhe der Mikrometerschraube von 1 mm und war die Trommel in 100 Theile getheilt. Kommen bei den hier anzustellenden Versuchen nur relative Messungen vor, so ist die Höhe des Schraubenganges und die Eintheilung der Trommel gleichgültig.

Fig. 2 gibt eine Vorstellung von der Methode. Die Glasstreifen, welche ich bei meinen Versuchen benutzte, hatten etwa die doppelte Grösse wie das Rechteck *a b c d* unserer Figur. Nachdem ein solcher Streifen mit dem Fettüberzug hergerichtet ist, wird er rasch und mit möglichst constanter Richtung gleichzeitig über *zwei* Schreibstiftchen von *zwei* schwingenden Körpern, z. B. von zwei Stimmgabeln, zwei

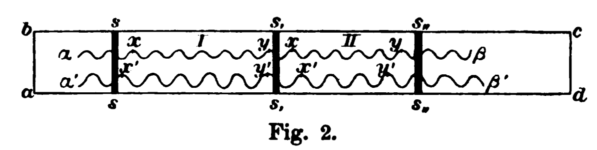



Fig. 2.

longitudinal oder transversal schwingenden Stäben oder einer Gabel und gleichzeitig einem longitudinalschwingenden Stab, hingezogen. Hierbei muss selbstverständlich die Anordnung so getroffen werden, dass die Schreibstiftchen parallel *a b* ihre Schwingungen ausführen, während der Streifen in der Richtung *a d* fortgezogen wird. Die Schreibstiftchen beschreiben dann je einen Wellenzug $\alpha\beta$ und $\alpha'\beta'$, wobei in unserer Figur angenommen ist, dass der Zug $\alpha'\beta'$ dem schwingenden Körper mit der *geringeren* Schwingungszahl angehört. Von diesem letzteren Körper wollen wir auch annehmen, dass seine Schwingungszahl $N'$ *bekannt* sei und, wie im Folgenden angenommen wird, einer Stimmgabel angehört, deren Schwingungszahl $N' = 2048$ gleich der Schwingungszahl der tiefsten Gabel ist, welche Appunn bei seinem schon oben bezeichneten Apparat für die obere Hörgrenze als die erste Gabel einstellt. Dies zugegeben, leuchtet ein, wenn die Schwingungszahl $N$ eines zweiten schwingenden Körpers unbekannt ist, dass aus seiner, neben der Spur $\alpha'\beta'$ gelieferten, Spur $\alpha\beta$ im Vergleich

mit $\alpha' \beta'$ auch diese Schwingungszahl $N$ ihrem *absoluten* Werthe nach sich wird bestimmen lassen.

Es sind hierzu nun zwei Methoden der Messung und Rechnung möglich. Bei der einen Methode kann man, wie folgt, verfahren. Zunächst wird der Glasstreifen, nachdem er über die beiden schwingenden Körper hingezogen ist, unter das Mikroskop gebracht, um zu erkennen, ob brauchbare Wellenzüge auf ihm entstanden sind. Sollte es nicht der Fall sein, so wird, wie schon hervorgehoben, der Streifen neu überstrichen, dann zum zweitenmal über die schwingenden Körper hingezogen und dann wieder mit dem Mikroskop beobachtet und so weiter vielleicht zum dritten, vierten . . . Male, bis man eben ein gutes Präparat erhalten hat. Ist dies geschehen, so zieht man mit einer aus hartem Holz fein zugeschnittenen Schneide an einem über den Glasstreifen liegenden Lineal her, in Abständen von ca. 1 cm durch den Fettüberzug senkrecht zur Längsrichtung $ad$ Striche $ss$, $s_, s_,$ $s_{,,} s_{,,} \ldots$ (Fig. 2). Diese Striche erscheinen natürlich unter dem Mikroskop verbreitert, so dass man bei jedem einen linken und einen rechten Rand zu unterscheiden hat. Je zwischen einem linken Rand des einen und dem rechten Rand des andern benachbarten Striches liegt nun eine Strecke, welche kurz eine „Theilstrecke" des Streifens oder der Wellenzüge $\alpha \beta$ und $\alpha' \beta'$ heissen möge:

Wenn nun auch zugegeben werden muss, dass das Wegziehen des Glasstreifens nicht durchweg mit derselben Geschwindigkeit vor sich geht, so wird man doch annehmen dürfen, dass diese Geschwindigkeit für je eine Theilstrecke von nur ca. 1 cm dieselbe bleibt und beruht auf dieser Vorstellung die im Folgenden zunächst in Betracht kommende Verwendung der Beobachtungswerthe.

Es versteht sich von selbst, dass, wenn $ad$ die Länge des ganzen Streifens ist und man es mit Schwingungszahlen von 2000 bis 8000, 10000 und mehr zu thun hat, unsere in der Fig. 2 gezeichneten Wellentracen mit viel zu grosser Wellenlänge gezeichnet sind oder mit anderen Worten, dass auf jede Theilstrecke in Wirklichkeit sehr viel mehr Einzelwellen auf $\alpha \beta$ und $\alpha' \beta'$ gehen, als dies in der Zeichnung darzustellen war. Unter dem Mikroscop kann man aber sehr leicht die

Zahl $n$ und $n'$ der Wellen bestimmen, die z. B. auf der Theilstrecke I oder II zwischen den benachbarten Rändern der Striche $s\,s$, $s_{,}s_{,}$ bez. $s_{''}\,s_{''}$ liegen. In unserer Figur liegen z. B. zwischen $x$ und $y$ der Strecke I 6 ganze Wellen und links und rechts noch Bruchtheile einer Wellenlänge der Schätzung nach 0,75 und 0,4, sodass diese Zahl $n_{\mathrm{I}} = 7{,}15$ wäre. Desgleichen ist für dieselbe Strecke das $n'_{\mathrm{I}}$ der Wellenlinie $\alpha'\,\beta'$ gleich $0{,}2 + 5 + 0{,}3 = 5{,}50$. Ebenso ist auf der Strecke II

$$n_{\mathrm{II}}\,0{,}4 + 5 + 0{,}5 = 5{,}9 \text{ und } n'_{\mathrm{II}} = 0{,}75 + 4 + 0{,}0 = 4{,}75.$$

Bezeichnen wir nun die Wellenlängen mit $\lambda_{\mathrm{I}}$ und $\lambda'_{\mathrm{I}}$ bez. $\lambda_{\mathrm{II}}$ und $\lambda'_{\mathrm{II}}$, ebenso die Theilstrecken mit $d_{\mathrm{I}}$ und $d_{\mathrm{II}}$, so beständen für unsere Figur 2 die Gleichungen:

$$d_{\mathrm{I}} = 7{,}15\,\lambda_{\mathrm{I}}; \quad d_{\mathrm{I}} = 5{,}50\,\lambda'_{\mathrm{I}}$$
$$d_{\mathrm{II}} = 5{,}90\,\lambda_{\mathrm{II}}; \quad d_{\mathrm{II}} = 4{,}75\,\lambda'_{\mathrm{II}}.$$

Es ergiebt sich hieraus:

$$\frac{\lambda'_{\mathrm{I}}}{\lambda_{\mathrm{I}}} = \frac{7{,}15}{5{,}50} = 1{,}282$$

$$\frac{\lambda'_{\mathrm{II}}}{\lambda_{\mathrm{II}}} = \frac{5{,}90}{4{,}75} = 1{,}244$$

und da sich die Schwingungszahlen $N$ und $N'$ umgekehrt wie die Wellenlängen verhalten müssen, so wäre

$$\frac{N}{N'} = \frac{\lambda'_{\mathrm{I}}}{\lambda_{\mathrm{I}}} = 1{,}282, \text{ d. h. } N = N'.\,1{,}282$$

und ebenso

$$\frac{N}{N'} = \frac{\lambda'_{\mathrm{II}}}{\lambda_{\mathrm{II}}} = 1{,}244, \text{ d. h. } N = N'.\,1{,}244\,.$$

Die für die Strecke I und II sich ergebenden $N$ müssten bei zwei schwingenden Körpern, wie wir sie voraussetzen, sehr nahe gleich sein, was hier unserer Figur nach, wo es sich ja blos um ein Schema handelt und wo die Zahl der ganzen Wellen auf der Theilstrecke viel zu klein angenommen ist, nicht zu sein braucht. Da ferner die Wellenlängen sich umgekehrt verhalten wie die Wellenzahlen $n$ und $n'$, so besteht auch die Gleichung:

$$\frac{N}{N'} = \frac{n}{n'}$$

oder

$$N = N' . \frac{n}{n'}$$

ermit die Methode klargestellt. Man beo
gehörigen Wellenzahlen $n$ und $n'$ und b
zuletzt gegebenen Gleichung.

*Beispiel* einer wirklichen Bestimmung n
nöge nun folgen. Auf dem Glasstreifen k
ken benutzt werden.

Theilstrecke $n_I = 144,4$; $n'_I = 58,4$;

$$N = 2048 . \frac{144,4}{58,4} = 5051 .$$

Theilstrecke $n_{II} = 124,75$; $n'_{II} = 50,45$,

$$N = 2048 . \frac{124,75}{50,45} = 5064 .$$

Theilstrecke $n_{III} = 124,50$; $n'_{III} = 49,40$

$$N = 2048 . \frac{124,50}{49,40} = 5160 .$$

l aus diesen drei Werthen würde sein
n wir vorläufig auf eine weitere Betrac
niedenheit dieser drei Werthe von $N$ nich
ach dieser Auffassung wird also angenom

$$\frac{N}{N'} = \frac{n_I}{n'_I}; \quad \frac{N}{N'} = \frac{n_{II}}{n'_{II}}; \quad \frac{N}{N'} = \frac{n_{III}}{n'_{III}} \quad \text{etc.},$$

und

$$N = N' \cdot \frac{n_I}{n'_I}; \quad N = N' \cdot \frac{n_{II}}{n'_{II}}; \quad N = N' \cdot \frac{n_{III}}{n'_{III}} \quad \text{etc.},$$

welche Gleichungen dieselben sind, wie die obigen, wobei eine gleichförmige Geschwindigkeit auf je einer Theilstrecke und hiermit eine durchweg gleiche Wellenlänge $\lambda$ und $\lambda'$ vorausgesetzt wurde. Also auch wenn wir die Wellenlängen $\lambda$ und $\lambda'$ auf je einer Theilstrecke als nicht gleich annehmen, behält unsere Methode ihre Bedeutung und Richtigkeit.

Aber es gewinnt diese Thatsache noch eine andere Bedeutung. Wir können nämlich die obigen Gleichungen für $t_I$, $t_{II}$ ... auch addiren und erhalten dann

$$t_I + t_{II} + t_{III} = (n_I + n_{II} + n_{III}) \frac{1}{N}$$

$$t_I + t_{II} + t_{III} = (n'_I + n'_{II} + n'_{III}) \frac{1}{N'}$$

d. h. es ist auch

$$N = N' \cdot \left( \frac{n_I + n_{II} + n_{III}}{n'_I + n'_{II} + n'_{III}} \right).$$

Hieraus ergiebt sich aber die weitere Thatsache, dass die Theilstrecken keineswegs etwa nur zu 1 cm lang angenommen zu werden brauchen; ferner, dass die Theilstrecken auch gar nicht aneinander zu liegen brauchen, sondern, dass beliebig gelegene Theilstrecken als *eine* zusammengefasst werden können. Das Abzählen der Wellen auf einer grösseren Strecke ist vielleicht nur unbequemer.

Der numerische Werth für $N$, nach unserer letzten Gleichung berechnet, wird nun gleich

$$N = 2048 \cdot \frac{393{,}65}{158{,}25} = 5095.$$

7. Sehen wir uns nun die drei Werthe an, welche unter 3. schliesslich aus den Beobachtungen auf drei Einzelstrecken für $N$ sich ergaben, so weichen sie vom Mittel $N = 5092$ um $-41$, $-28$ und $+68$ Schwingungen ab. Es weicht ferner das $N$, aus der zweiten und dritten Theilstrecke erhalten, nahezu um 100 Schwingungen ab. Es könnte dies vielleicht daher rühren, dass das $n'_{III}$ mit 49,40 und das $n'_{II}$ mit 50,45

**figurirt, dass also rund gerechnet diese Zahlen um 1 voneinander abweichen, d. h., dass auf der Theilstrecke III vielleicht eine Welle weniger vertreten war, wie es unter anderen Umständen hätte sein können. In der That: nehmen wir anstatt 49,40 ein 50,40, so erhält man $N = 5059$, woraus sich ergiebt, dass eine einzige Welle mehr oder weniger gezählt, das Endresultat wesentlich ändern kann.**

**Eine derartige Sache könnte nun aber auch sehr wohl bei der bis jetzt beschriebenen Art der Messungen nach Einzelstrecken vorkommen und könnte der Grund schon darin liegen, dass vielleicht die beiden benachbarten Grenzen der Striche $s_{,}s_{,}$ und $s_{,,}s_{,,}$ Fig. 2 nicht genau parallel zu einander wären, oder darin, dass vielleicht eine dieser Grenzen oder beide an den betreffenden Stellen kleine Ein- oder Ausbuchtungen erhalten hätten.**

**Man entgeht nun diesen Umständen, wenn man einen vom vorausgehenden abweichenden zweiten Beobachtungsmodus wählt, bei welchem die Striche $ss$, $s_{,}s_{,}$ . . . nur ganz angenähert eine Theilstrecke abgrenzen und wobei Bruchtheile der Wellenlängen, welche an die einander zugekehrten Grenzen der Theilstriche zu liegen kommen, gar nicht abgeschätzt zu werden** brauchen. Auf unserer Theilstrecke II in Fig. 2 z. B. zählt man hiernach nur die Wellen, welche zwischen den Gipfeln $x$ und $y$ und ebenso zwischen $x'$ und $y'$ gelegen sind. Man bekommt auf diese Weise nur *ganze* Zahlen $n$ und $n'$. Die Strecken, auf welche nunmehr aber diese Wellenzahlen $n$ und $n'$ fallen, müssen jetzt mikrometrisch ihrem absoluten Werthe nach gemessen werden. Denn die Wellenberge $x$ und $x'$ und ebenso $y$ und $y'$ brauchen jetzt nicht in dieselbe Gerade senkrecht zur Längsrichtung des Glasstreifens zu fallen. Anstatt mit einer Berghöhe kann man selbstverständlich auch mit einer Thaltiefe anfangen und wiederum bis an eine Thaltiefe rechnen. Die Einstellung auf die Punkte $x$, $x'$, $y$ und $y'$ geschieht mittels des Ocularfadens des Mikroskops, die Ablesung der Längen an der Trommel der Mikrometerschraube. Hierbei ist es unerlässlich, auf den todten Gang der Schraube Rücksicht zu nehmen. Will man demgemäss den Faden auf $x$ einstellen, um bei entsprechender Drehung der Schraube zum Schluss auf $y$ zu kommen, so muss im Anfang der Faden des Mikro-

skops zunächst im Gesichtsfeld ein Stückchen *links* von $x$ stehen, so, dass sich bei der Bewegung des Fadens durch dieses Stückchen rechts nach $x$ hin der todte Gang verliert.

Im Folgenden gebe ich nun ein zweites *Beispiel* nach dieser letzteren Messung. Es wurden hierbei nach einer Seite hin 60 $\lambda$ ihrer Gesammtlänge $d$ nach festgestellt; dann wurden diese 60 $\lambda$ bei umgekehrter Drehung der Schraube abgelesen und hierbei die Länge $d$ bestimmt. Dasselbe geschah mit 24 $\lambda'$ der langsamer schwingenden Gabel, welche 24 $\lambda'$ sehr nahe gleich 60 $\lambda$ waren. Die Trommel der Mikrometerschraube lieferte 0,01 mm und durch Halbirung eines Theilstriches noch 0,005 mm. Die Trommelstände sind im Folgenden mit $S$ bezeichnet. Einer ganzen Umdrehung der Schraube entspricht also die Strecke von 1 mm; doch sollen die $S$ in hundertstel Millimetern angegeben werden.

| $\lambda$ | $S$ | $d$ | $\lambda$ | $S$ | $d$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $0.\lambda$ | 55,5 | | $60\ \lambda$ | 55,5 | | |
| | | 822,0 | | | 821,0 | Mittel aus $d$ = 821,50 |
| $60.\lambda$ | 877,5 | | $0.\lambda$ | 876,5 | | |

ferner:

| $\lambda'$ | $S'$ | $d'$ | $\lambda'$ | $S'$ | $d'$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $0.\lambda'$ | 55,5 | | $24.\lambda'$ | 54,5 | | |
| | | 818,5 | | | 818,0 | Mittel aus $d$ = 818,25 |
| $24.\lambda'$ | 874,0 | | $0.\lambda'$ | 872,5. | | |

Mithin

$$\lambda = \frac{821,50}{60} = 13,69 = 0,1369 \text{ mm}$$

und

$$\lambda' = \frac{818,25}{24} = 34,09 = 0,3409 \text{ mm}$$

und demgemäss

$$N = 2048 \cdot \frac{\lambda'}{\lambda} = 2048 \cdot \frac{818,25}{24} : \frac{821,50}{60}.$$

Die Ausrechnung ergiebt:

$$N = 5100.$$

Appunn gibt das $N = 5120$ an.

8. Bevor wir auf Genaueres bezüglich der Bestimmung von $N$ eingehen, muss nun aber die ganze Ausführung eines solchen Versuches noch näher beschrieben werden,

wobei sich zeigen wird, dass mancherlei Schwierigkeiten zu überwinden waren, ehe ich zu brauchbaren Resultaten gelangte. Die erste Frage ist: wie ordnet man zwei schwingende Körper so an, dass sie ein der Fig 2 entsprechendes Präparat liefern? Wir wollen uns zwei verschiedene Fälle vorstellen, wonach wohl auch für andere Zusammenstellungen zweier tönenden Körper die nöthigen Anhaltspunkte gewonnen sein dürften. Es soll erstens eine *transversal* schwingende *Stimmgabel* und ein *longotudinal* schwingender *Stab* in Betracht kommen. Die Anordnung geschieht dann so, wie es die Fig. 3 versinnlicht und wobei angenommen wird, dass der Stab seinen zweiten Oberton gibt. Demzufolge ist der Glasstab bei $P$ und $Q$ mit zwei Gummiringen versehen und wird durch entsprechende Klammern an $P$ und $Q$ festgeklemmt und zugleich an einem darunter befindlichen Tischblatt befestigt, um beim Versuch zwischen $P$ und $Q$ mit einem nassen, bez., wenn der Stab ein Metallstab ist, mit einem beharzten Lappen angestrichen zu werden. An seinem linken Ende ist in senkrechter Lage mittels Kolophoniumkitt das Schreibfederchen $\sigma$ angeheftet. Ich nahm vorerst letzteres meistens in einem Stückchen eines Haares von einem Violinbogen. Die Stimmgabel ist mit ihrem Stiel in einem starken Holzklotz $K$ durch Schrauben festgeklemmt und wird der Klotz noch durch eine oder zwei starke Zwingen an einem tiefer stehenden Tisch oder einem Dreifussgestell festgeschraubt. Die Gabel trägt bei $\sigma'$ ebenfalls in verticaler Lage ein Schreibfederchen und zwar so, dass dieses mit $\sigma$ von oben gesehen *möglichst in einer zu $ab$ parallelen senkrechten Ebene* zu liegen kommt. Stellt das Papier diese Ebene vor, so bedeutet offenbar $ab$ den Durchschnitt dieser Ebene mit dem Glasstreifen, wenn dieser in einer Richtung senkrecht zur Ebene des Papiers über die Federchen $\sigma$ und $\sigma'$ hingezogen würde. Thatsächlich aber darf der Glasstreifen nicht genau senkrecht zu dieser Ebene weggezogen werden, sondern muss beim Wegziehen eine von hinten nach vorn hin ansteigende Lage behalten, damit die Federchen nicht rückwärts umgestülpt werden, sondern blos

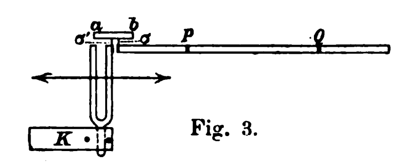


Fig. 3.

in eine kleine Biegung nach vorn hin kommen. Um dieses Umstülpen der Federchen zu vermeiden, kann man sie gleich mit einer Neigung nach vorn ankitten.

Das Anstreichen der Gabel mit einem Bogen geschieht in der Richtung des gezeichneten Doppelpfeiles mittels eines Violinbogens.

9. Nun fragt es sich, wie erreicht man eine solche Führung des Glasstreifens, dass die Berührung desselben mit den Schreibfederchen $\sigma$ und $\sigma'$ stets dieselbe bleibt, d. h. erstens, dass diese Federchen immer der Höhe nach möglichst denselben Contact mit dem Glasstreifen behalten und zweitens, dass die Tracen, der Fig. 2 entsprechend, möglichst parallel der Länge des Glasstreifens verbleiben? Dass dies sich allein nicht durch eine geschickte Hand erzielen lässt, leuchtet ein und muss deshalb der Glasstreifen eine Führung durch einen festliegenden Theil der ganzen Versuchseinrichtung erhalten. Dieser Mechanismus lässt sich in genügender Weise auf folgendem sehr einfachen Wege herstellen und zeigt ihn die Fig. 4. *BB* stellt ein Brettchen, von einem Cigarrenkistchen genommen, vor, auf welches senkrecht zwei ebensolche Brettchen *b b* und *b' b'* aufgeleimt oder mit Kolophoniumkitt aufgekittet sind, wobei nach links hin noch ein Stück von *B B* übersteht. Auf den einander zugekehrten Seiten der verticalen Brettchen *b b* und *b' b'* sind je zwei andere Brettchen geleimt, welche in unserer Figur schraffirt gezeichnet sind und von denen je zwei zwischen sich eine Nut lassen, so, dass in diese hernach der Glasstreifen eingeschoben werden kann. Beim Versuch muss das in der Figur linke Ende des Brettchens *B* in eine Klemme kommen, am besten in ein eisernes Klemmstativ, welches gestattet, zum Zwecke der Erreichung eines richtigen Contacts der Federchen $\sigma$ und $\sigma'$ mit dem Glasstreifen, dem ganzen Apparat der Fig. 4 die nöthigen Drehungen geben zu können. Man schiebt den Glasstreifen so ein, dass nach vorn noch ein Stück aus der Nut heraussieht. An diesem erkennt man, ob die Schreibfederchen $\sigma$ und $\sigma'$ den richtigen Contact haben und an diesem Stück fasst man auch den Glasstreifen an, um ihn rasch über

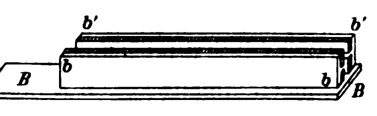


Fig. 4.

$\sigma$ $\sigma'$ hinzuziehen. Beim Versuch sind, falls der Violinbogen benutzt wird, drei Personen nöthig, nämlich Einer, der die Gabel anstreicht, ein Zweiter, der den Stab anstreicht und ein Dritter, welcher den Glasstreifen wegzieht. Das letztere geschieht, sobald man sicher ist, dass die tönenden Körper auch wirklich stark und regelmässig genug tönen.

Der in sehr einfacher Weise in Holz ausgeführte Apparat der Fig. 4 lässt sich nun aber auch in genügender Art in Messing construiren und soll eine solche Einrichtung im Anschluss an die Fig. 4 erläutert werden, ohne dass es für nöthig erachtet wird, eine neue Figur zu geben. Der einfache Apparat der Fig. 4 gestattet, wenn er fertig ist, nur einen Glasstreifen von bestimmter Breite und Dicke einzuschieben. Soll diese Beschränkung wegfallen, so muss erstens der eine Theil *b b* oder *b' b'* parallel mit sich selbst auf *B B* verschoben und wieder festgestellt werden können. Bei dem Metallapparat wird dies dadurch ermöglicht, dass z. B. das ganze Stück *b b* ein rechtwinkeliges Winkelstück bildet, dessen Basis durch Schrauben auf die Gesammtbasis *B B* aufgeschraubt werden kann und wobei, da die Schraubenlöcher in dieser Basis länglich sind, das ganze Stück *b b* auch in verschiedenem Abstand von *b' b'* sich feststellen lässt, um eben Glasstreifen von verschiedener *Breite* benutzen zu können. Um zweitens auch Streifen von verschiedener *Dicke* verwendbar zu machen, sind die oberen Hälften der in Fig 4 schraffirt gezeichneten Stücke ebenfalls beweglich und mittels Schrauben auch feststellbar gemacht. Da aber nun Glasstreifen häufig nicht so ganz regelmässig sind, so kann noch eine Hülfseinrichtung zum Apparat hinzukommen. Diese besteht in einem Messingrahmen, auf welchen die Glasstreifen erst aufgekittet werden, sodass dann nur der Rahmen für die Einstellung in der Nut in Betracht kommt und mit ihm der Streifen fortgezogen wird. Man begreift, dass jetzt nur eine einmalige Einstellung der beweglichen Apparatentheile des Führungsapparates für den Metallrahmen zu geschehen braucht und dass dennoch verschieden dicke und breite Streifen von Glas, auf den Rahmen gekittet, verwendet werden können. Ferner muss hervorgehoben werden, dass beim Metallapparat von unten mitten in das Stück *B B* ein eiserner Stiel geschraubt ist; an welchem letzteren nun die

Einklemmung am Stativ geschieht und zwar am besten mittels einer der bekannten vierfingerigen Klemmen. Da eine solche nach jeder Richtung hin drehbar ist, so lässt sich der ganze Apparat der Fig. 4 in jeder Lage verwenden, namentlich auch dann, wenn es einmal nothwendig wird, die mikroskopische Aufschreibung in einer *verticalen* Ebene zu bewerkstelligen. Ich gebe nun in Millimetern die Maasse für einen Apparat der zuletzt beschriebenen Art. Messingplatte $BB$: Dicke 3,4, Länge 112, Breite 50; ferner Platten $bb$ und $b'b'$: Dicke 2,8; Länge 112; Höhe 29,4; ferner Nut bildende Platten: Dicke 2,8; Länge 112; Höhe der unteren 18, der oberen 17; Rahmen: Länge 135; äussere Breite 31,5; Seiten des rechteckigen Ausschnittes in ihm 100 und 22; ferner Eisenstiel, aussen stark rauh gefeilt zum besseren Festhalten in der Klemme: Dicke 15; Länge 110. Schliesslich mag noch bemerkt werden, dass es für die Regulirung des Contactes der Schreibfederchen $\sigma\sigma'$ mit dem Glasstreifen von grossem Vortheil ist, wenn das eiserne Stativ, an welchem die ganze Schiebeeinrichtung festgeklemmt ist, vorn in der Mitte der schmalen Seite der eisernen Fussplatte eine niedrige Stellschraube erhält.

10. Das Wegziehen des Glasstreifens ist ein Werk des Augenblickes und lässt sich die Geschwindigkeit, mit welcher z. B. bei unserem Versuche mit den beiden Stimmgabeln, am Schlusse von 7. beschrieben, der Streifen weggezogen wurde, leicht berechnen. Die tiefere Gabel machte in einer Secunde 2048 Schwingungen; auf die betreffende Theilstrecke gingen 24 $\lambda'$ auf 818 hundertstel Millimeter oder 0,00818 m. Die Zeit für das Wegziehen auf der betreffenden Strecke war demnach gleich $24/2048 = 3/256 = 0{,}0117$ Secunden und demgemäss die Geschwindigkeit gleich: $0{,}00818 : 24/2048 = 0{,}68$ m.

Diese Zahlen sind von Bedeutung für die Frage: ob denn nicht die Schwingungszahlen von 5000, 8000 und mehr auf die sonst gebräuchliche Art mittels einer Schreibtrommel, wie sie vielfach verwendet wird, mikroskopisch erhalten und bestimmt werden können. Die im Marburger physikalischen Institut befindliche Messingtrommel, die ohne Uhrwerk ist, und mit der Hand an einer Kurbel umgedreht werden muss, hat einen Umfang von 462 mm. Sollen auf ihr nun Wellenzüge erzeugt werden gleich denen, wie sie unser Versuch mit

den beiden Stimmgabeln unter 7 ergab, so wird für 24 Schwingungen der tieferen Gabel eine Strecke von 8,18 mm verlangt und gehört hierzu eine Zeit gleich 0,0117 Secunden. Die Umdrehungszeit $T$ der ganzen Trommel berechnet sich hierfür aus der Proportion: $T : 0{,}0117 = 462 : 8{,}18$, d. h. es müsste $T = 0{,}66$ Secunden sein, oder es müssten in einer Secunde $1 : 0{,}66 = 1{,}51$ Umdrehungen erfolgen. Da man eine solche Trommel mit der Hand in der Secunde sehr wohl zweimal umdrehen kann, so leuchtet ein, dass die Möglichkeit besteht, solche Schwingungen, wie sie hier gedacht werden, auf einer Trommel zu fixiren. Aber, wenn man bedenkt, dass für das Anstreichen der beiden tönenden Körper und das Umdrehen der Trommel ebenfalls drei Personen nöthig sind und die ganze Zusammenstellung der beim Versuch nöthigen Gegenstände vielleicht schwieriger ist, wie bei der im vorausgehenden von mir beschriebenen Methode, wenn man ferner bedenkt, dass das Ueberziehen einer grossen Messingtrommel mit einer *äusserst feinen* Fettschicht — ein Ueberzug von Kienruss führt nicht zum Ziel — schwieriger und zeitraubender ist, als wie bei einem kleinen Glasstreifen, wenn man ferner bedenkt, dass eine solche Trommel immerhin schon ein verhältnissmässig kostspieliger Apparat ist, so leuchtet ein, dass meine Methode Vortheile bietet. Würde zugegeben werden, dass man, an einer Kurbel mit der Hand anfassend, also ohne ein Uhrwerk, die Trommel *möglichst genau*, z. B. je in einer Secunde zweimal umdrehen könnte, so könnte der auf seine Schwingungen zu prüfende Körper, also in unserem obigen Beispiele die Gabel mit $N = 5100$ Schwingungen *für sich allein* ohne eine Vergleichsgabel, wie die mit $N' = 2048$ Schwingungen zum Aufschreiben auf die Trommel verwendet werden. Dann sind beim Versuch nur zwei Personen nöthig. Liesse es sich aber durch ein Gewicht und etwa noch durch einen Windflügel erreichen, dass die Trommel in *hinreichend rasche* Umdrehung käme, so würde blos eine Person für das Anstreichen der Gabel nöthig sein. Stets aber wird bei einer Benutzung einer Trommel namentlich auch die Handhabung des Mikroskops, das nicht entbehrt werden kann, nicht so bequem sein, als wie bei meiner Methode, wobei für beliebige Zusammenstellungen zweier Körper in horizontaler und verticaler Lage

die Präparate erhalten werden können und dauernd verbleiben können, während bei einer Trommel, falls ein zweiter, dritter etc. Versuch gemacht werden soll, der vorhandene Ueberzug zerstört werden muss; man müsste denn zugeben, dass die Trommel vielleicht mit einem sehr glatten Papier überzogen werden könnte und ein Fettüberzug auf diesem sich den Anforderungen entsprechend herstellen liesse. Ausserdem verlangen die mit dem Mikroskop zu beobachtenden Wellenspuren auf der Trommel auffallendes Licht, während bei einem Glasstreifen in sehr bequemer Weise auch durchgehendes Licht genommen werden kann.

11. Es soll nun auch die Zusammenstellung zweier Stimmgabeln, wie sie beim Versuch mit den obigen beiden Appunn'schen Gabeln Nr. I und Nr. X nöthig wurden, näher beschrieben werden. Da bei all diesen Versuchen, wo es sich um mikroskopische Grössen handelt, unbedingt eine möglichst unerschütterliche Befestigung der schwingenden Körper im ganzen erforderlich ist, so bedarf es zunächst für die Einlassung und Festschraubung der Stimmgabeln solider Holzklötze und einer unerschütterlichen Gesammtaufstellung. Die von mir verwendeten Klötze hatten bei einem quadratischen Querschnitt von 50 mm eine Länge von ca. 20 cm und waren von Buchenholz. Zwei dieser Klötze zeigt die Fig. 5, von oben gesehen, als $K$ und $K'$.

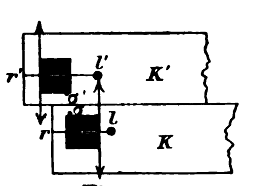


Fig. 5.

Jeder von ihnen ist von zwei Löchern durchbohrt, von denen je eins bei $l$ und $l'$ zu sehen ist, während in die beiden anderen hierzu parallelen Löcher — in der Figur durch den Körper der Stimmgabeln verdeckt — die Stiele der beiden Gabeln gesteckt werden, welche Gabeln mit ihren oberen Zinkenenden als schwarz gezeichnete Rechtecke dargestellt sind, während die unteren Biegungen schraffirt erscheinen. Senkrecht zur Ebene des Papiers sind die Klötze links je mit einem bis auf $l$ und $l'$ durchgehenden Schlitz $r$ und $r'$ durchsetzt, sodass das linke Ende jedes Klotzes eine Klemme bildet, in welcher je durch zwei starke Schrauben zu beiden Seiten eines Gabelstiels, die Gabeln festgeklemmt werden können.

lötze müssen nun so mit den Gabeln mittels starker
gen an einer unerschütterlichen Unterlage festge-
verden, dass erstens die vier oberen Zinkenenden in
orizontalebene zu liegen kommen. Ist die Gabel
öheren Schwingungszahl kürzer wie die andere, so
das eben bezeichnete zu erreichen, unter $K$ die
nterlage kommen müssen. Zweitens müssen die
t den Gabeln so gegeneinander verschoben sein,
er einen Gabel das Schreibfederchen bei $\sigma$ sich be-
n es an der anderen bei $\sigma'$ angekittet ist, d. h. die
müssen beide möglichst in einer zur Längsrichtung
senkrechten oder in einer zu den Zinkenebenen
Ebene liegen. Denn nur so wird es erreicht, dass
nteren Seite eines parallel der Längsrichtung der
r $\sigma$ und $\sigma'$ hingezogenen Glasstreifens die der Theorie
nden Wellenspuren entstehen. Die Gabeln werden
ıtung der angegebenen Doppelpfeile und zwar unter-
Glasstreifens angestrichen. Dieses Anstreichen von
beln erfordert Uebung und Kraft der Bogenführung,
r gelingt, wenn man die Handhabung des Bogens
ringt, wie sie in meiner „Akustik“ p. 53 beschrieben
elbstverständlich hat man zur Führung des Glas-

den zu erregenden Schwingungen schon an einer andern Stelle[1]) ausgesprochen und will jetzt auseinandersetzen, wie es speciell für unseren jetzigen Zweck zur Anwendung kommen muss. Soll mit einem nassen Glasstab z. B. eine kleine Stimmgabel angestrichen werden, so verfahre ich so. In Fig. 6 ist in natürlicher Grösse z. B. die Gabel Nr. X des bekannten Appunn'schen Apparates gezeichnet; das betreffende Korkstückchen wird dann an dem oberen Ende einer schmalen Zinkenseite mit ganz wenig Kolophoniumkitt angeklebt und erscheint im Aufriss, in natürlicher Grösse, schraffirt als $\alpha\beta\gamma\delta$ und in einem zur Papierfläche — Zinkenebene — senkrechten Schnitt, parallel $\alpha\beta$ und $\delta\gamma$ ebenfalls in natürlicher Grösse wie das neben die Hauptfigur horizontal schraffirt gezeichnete Theilchen. Es zeigt dies also auf der Seite nach aussen hin einen Ausschnitt in Gestalt eines stumpfen Winkels. Ueber dieses Korkstückchen streicht man mit einer nassen Glasröhre, deren Durshmesser gleich 11 mm und deren Länge gleich 24 cm, wobei jedoch bemerkt werden muss, dass auch andere Dimensionen gewählt werden können. Der winkelförmige Ausschnitt des Korkstückchens hat offenbar den Zweck: zu bewirken, dass der Glasstab einestheils eine genügendere Berührung mit dem Kork erhält und anderntheils, dass der Stab beim Anstreichen nicht vom Kork abrutscht. Der Strich selbst geschieht parallel $\alpha\delta$ oder $\beta\gamma$ und kann mit Leichtigkeit *sowohl mit der rechten wie mit der linken Hand* ausgeführt werden, ein Vortheil, der dem Violinbogen gegenüber für die meisten Experimentatoren schon gross zu nennen ist.

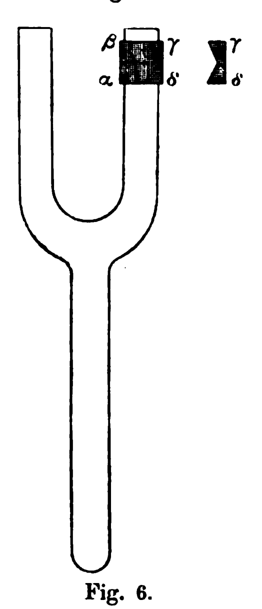


Fig. 6.

In diesem Umstand, dass man einen tönenden Körper mit derselben Leichtigkeit mit der linken wie der rechten Hand anstreichen kann, liegt aber nun für unsere im voraus-

[1]) Melde, Wied. Ann. **45**. p. 569. 1892.

gehenden betrachteten Methode der Tonhöhenbestimmung ein sehr grosser Vortheil. Denn nunmehr ist es erreicht, dass *eine* Person *gleichzeitig zwei* tönende Körper zum Schwingen bringen kann und zwar mit einer Leichtigkeit, welche der Benutzung eines Violinbogens gegenüber überrascht. Soll es geschehen, so müssen beide Körper an passender Stelle das Korkstückchen angeheftet erhalten und streicht man dann den einen Körper mit einer Glasröhre, von der rechten Hand und den anderen gleichzeitig mit einer Röhre von der linken Hand geführt, an. Beides kann im Hin- und Herstrich geschehen und wird hierbei selbstverständlich am zweckmässigsten für beide Theile dasselbe Tempo des Streichens eingehalten.

Ein anderer Vortheil dieser Anstreichmanier besteht darin, dass ein einfacher Glasstab bei seiner Führung wenig Raum verlangt, während ein Violinbogen eher an die nächsten Apparatentheile anstösst, wodurch insbesondere für unsere vibrographische Methode nicht unerhebliche Unbequemlichkeiten entstehen. Aber noch aus einem weiteren Grunde hat der Glasstab einen Vorzug vor dem Violinbogen. Es ist nämlich für den Experimentalakustiker ein allgemein gültiger Satz, dass schwingende Körper um so schwieriger zum Schwingen und Tönen zu bringen sind, je höher die betreffenden Oberschwingungen sind, welche nun eben einmal herausgebracht werden müssen, oder auch, je kleiner und massiger ein solcher Körper ist selbst für den Fall, dass nur seine Grundschwingung herauskommen soll. Es muss hierbei auch, wie bekannt, eine viel grössere Kraft und ein viel grösserer Druck auf den schwingenden Körper beim Anstreichen mit dem Bogen ausgeübt werden und kann es dann kommen, dass der angestrichene Körper mehr oder weniger aus seiner Lage, im ganzen genommen, herausgedrückt bez. um seine Axe gedreht wird, wodurch dann insbesondere da, wo es sich um mikrovibrographische Darstellungen handelt, wie wir noch sehen werden, nachtheilige Beeinflussungen eines Endresultates eintreten können. Man wird nun die Erfahrung machen, dass es bei der Benutzung eines nassen Glasstabes viel weniger auf Kraftentwickelung und Druckvermehrung ankommt und wird auch schon deshalb die sichere Zusammenstellung der gesammten Apparatentheile viel besser garantirt.

Das betreffende kleine Korkstückchen lässt sich selbstverständlich auch, wenn es erwünscht wäre, an einer der Stirnflächen einer Stimmgabel ankitten, wobei dann mit dem Glasstab in der Richtung der Zinkenebene angestrichen werden muss.

13. Ich gebe nun ein weiteres Beispiel der Bestimmung einer Schwingungszahl, wobei die Gabeln je mit einem Glasstab angestrichen wurden und somit nur zwei Personen thätig waren: eine zum Anstreichen der beiden Gabeln, und eine zweite zum Wegziehen des Glasstreifens. Vergleichsgabel war hierbei ebenfalls die Gabel Nr. I mit 2048 Schwingungen, während die fragliche Gabel das Nr. X war, welche Gabel auch oben schon benutzt wurde.

Bevor ich jedoch die Resultate mittheile, soll noch eine andere Art der Abgrenzung der Theilstrecken angegeben werden, da diese für das jetzige Beispiel zur Anwendung kam. Der Fig. 2 entsprechend wurden die Theilstrecken dadurch abgrenzt, dass mit einer Schneide von Holz Querriefen über den Glasstreifen gemacht wurden, welche dauernd verblieben. Man braucht aber diese Riefen gar nicht zu machen, sondern kann sich des Mikroskopfadens, gegen welchen der Glasstreifen senkrecht zu liegen kommt, bedienen. Hierbei wird folgendermaassen verfahren. Sobald ein gutes Präparat vorliegt, wird der Glasstreifen auf den Schlitten unter das Mikroskop gebracht und dafür gesorgt, dass beim Umdrehen der Mikrometerschraube die Spur einer Wellenlinie $\alpha\beta$ oder $\alpha'\beta'$ senkrecht zum Mikroskopfaden verläuft. Ist der Glasstreifen dementsprechend gelagert, so wird er durch vier kleine Mengen Kolophoniumkitt auf dem Mikroskopschlitten unverrückbar fest gemacht. Nun muss bemerkt werden, dass die Schlitteneinrichtung für solche Messungen eine doppelte sein muss: nämlich eine in der Richtung der Mikrometerschraube gehende und eine genau senkrecht hierzu. Es lässt sich dies ja leicht erreichen und hat offenbar den Zweck, durch Verschiebung des zweiten Schlittens einmal die Spur $\alpha\beta$ und, wenn diese beobachtet ist, die Spur $\alpha'\beta'$ mitten ins Gesichtsfeld zu bringen. Befindet sich nun z. B. $\alpha'\beta'$ im Gesichtsfeld, so wird mittels der Mikrometerschraube die ganze Schlitteneinrichtung inclusive Glasstreifen so verschoben, dass z. B. mit dem Mikroskopfaden für $\alpha'\beta'$ eine linke Grenze er-

reicht ist, wie man sie eben für erwünscht hält, und wobei es am bequemsten ist, sie so zu wählen, dass für sie die Mikrometertrommel auf 0 steht. Nun dreht man, um die rechte Grenze der Strecke von $\alpha'\beta'$ zu erreichen, die Mikrometerschraube entgegengesetzt um und macht es wieder so, dass auch bei der rechten Grenze die Trommel auf 0 steht. Am besten zählt hierbei ein Gehülfe die Zahl der Trommelumgänge. Sobald dies geschehen, beginnt von einer der Grenzen aus die Abzählung der Wellen, also die Feststellung z. B. von $n'$; dann verschiebt man, indem das Mikroskop eingestellt bleibt, unter Benutzung der zweiten Schlittenbewegung den Glasstreifen so, dass die Spur $\alpha\beta$ mitten ins Gesichtsfeld kommt und bestimmt für dieselbe Anzahl Trommelumgänge das $n$. Die Zahlen $n'$ und $n$ werden hierbei im allgemeinen ganze Zahlen und Bruchtheilwerthe nach dem Komma sein. Man kann jedoch auf jeder Theilstrecke, wie unter 7 gezeigt, auch nur ganze Zahlen $n'$ und $n$ abgrenzen, welche ja sehr nahe dieselbe Strecke bilden. Dies letztere ist bei dem jetzt zu betrachtenden Versuch geschehen und mussten hierbei also die absoluten Werthe der Theilstrecken nach Millimetern festgestellt werden. Im ganzen wurden sechs Strecken berücksichtigt und gebe ich zunächst für die erste Strecke die Beobachtungszahlen und die Berechnung für $N$; hiernach wird die letztere für die weiteren Strecken wegbleiben und werden blos die Endresultate der Beobachtung und Rechnung mitgetheilt.

*Erste* Strecke: Es gingen

$$67\,\lambda \text{ auf } \left.\begin{matrix} 746{,}0 \\ 746{,}0 \end{matrix}\right\} \text{ im Mittel auf } 746{,}0 \text{ mm}$$

und

$$27\,\lambda' \text{ auf } \left.\begin{matrix} 745{,}5 \\ 746{,}5 \end{matrix}\right\} \text{ im Mittel auf } 746{,}0 \text{ mm.}$$

Mithin war $N$ zu berechnen aus der Gleichung:

$$\frac{N}{N'} = \frac{\frac{746{,}0}{27}}{\frac{746{,}0}{67}},$$

d. h. es ist

$$N = 2048 \cdot \frac{67}{27} = 5083.$$

Die Berechnung erfolgt am besten mit Logarithmen. Nunmehr folgt die Zusammenstellung für die sechs Strecken:

| | $n$ | auf mm | $n'$ | auf mm | $N$ |
|---|---|---|---|---|---|
| *Erste* Strecke | 67 | 746,0 | 27 | 746,0 | 5083 |
| *Zweite* „ | 70 | 889,0 | 28 | 884,0 | 5091 |
| *Dritte* „ | 62 | 851,5 | 24 | 820,0 | 5099 |
| *Vierte* „ | 57 | 810,0 | 21 | 743,5 | 5102 |
| *Fünfte* „ | 62 | 890,0 | 24 | 868,5 | 5160 |
| *Sechste* „ | 57 | 839,0 | 22 | 819,0 | 5180 |

Diese Werthe von $N$ geben zu denken. Denn zweifellos kann eine Methode, welche den einen Werth von $N$ zu 5083 und einen anderen zu 5180, also um 100 Schwingungen grösser liefert, doch nicht genügen. Ferner sehen wir, dass die Werthe von $N$ progressiv wachsen. Es ist dies eine Folge davon, dass das Verhältniss von $\lambda'/\lambda$ oder $N/N'$ nicht, wie es nothwendig sein müsste, ein constantes bleibt, sondern auch progressiv grösser wird. Die Wellenlängen und deren Verhältniss für die sechs Strecken berechnet sind:

| | $\lambda'$ | $\lambda$ | $\lambda'/\lambda$ |
|---|---|---|---|
| *Erste* Strecke | 27,68 | 11,14 | 2,480 |
| *Zweite* „ | 31,57 | 12,70 | 2,485 |
| *Dritte* „ | 34,18 | 13,73 | 2,490 |
| *Vierte* „ | 35,41 | 14,21 | 2,492 |
| *Fünfte* „ | 36,17 | 14,36 | 2,518 |
| *Sechste* „ | 37,23 | 14,72 | 2,529 |

14. Man erkennt sofort, dass hier sich ein Einfluss geltend macht, der nothwendig erkannt werden musste, falls überhaupt die Methode als brauchbar gelten sollte. Denn wenn die Einzelwerthe von $\lambda'/\lambda$ oder, was dasselbe bedeutet, von $n/n'$ oder von $N/N'$, wofür wir $q$ setzen wollen, nicht constant bleiben und die Einzelwerthe von $N$ so bedeutend voneinander abweichen, wird es auch unstatthaft sein, z. B. ein Mittel aus den obigen sechs Werthen von $N$ zu nehmen, obgleich dies gleich 5120 wird und somit von unserem oben unter 2 angenommenen Werthe 5108 nur um 12 Schwingungen abweicht, was sehr befriedigen könnte.

Es wird sich zunächst empfehlen einen Blick auf die Werthe von $q$ zu werfen, um zu erkennen, in welchem Grade von diesen die Genauigkeit der Bestimmung der Werthe von $N$ abhängt. Unser Vergleichskörper kam mit einer Anzahl Schwingungen $N' = 2048$ in Betracht und muss diese Zahl mit dem jeweiligen Werthe von $q$ multiplicirt werden, um $N$ zu erhalten. Es ergiebt sich hieraus, dass eine Einheit der dritten Decimale in dem Werthe $q$ eine Anzahl von 2,048, eine solche Einheit der zweiten Decimale eine Anzahl von 20,48

der ersten Decimale eine Anzahl von 20
ır $N$ bedeutet, und wird hiernach unse
als eine sichere zu betrachten sein, wenn
n $q$ erst an der dritten Decimale vonei
Der absolute Werth der Verschiedenheit
n $N$ hängt natürlich ab erstens von den
er Schwingungszahl $N'$ des Vergleichskö
hierbei, dass der Werth von $q$ derse
ten wir oben z. B. als Vergleichskörper
18 = 4096 Schwingungen benutzt, aber
it doppelt so viel Schwingungen, also 2
n, so würde $q$ dasselbe geblieben sein
. eine Abweichung im Werthe einer Ei
eiten Decimale eine Aenderung von 2 $N$
ıgen im Gefolge haben würde. Lassen wir
en einen Vergleichskörper von 4096 Sch
jetzt halb so gross wie vorhin, während
t wie beim Vergleichskörper mit einer Sc
2048. Es zeigt sich daher, *dass es zunä*
*falls der fragliche Körper derselbe bleibt,*
*örper einen solchen mit grösserer oder*
*gszahl einstellt.* Diese Thatsache ist aber v

muss ich nun folgendes zunächst vorausschicken. Jede Methode wird natürlich um so bequemer, je mehr man sich mit ihr vertraut gemacht hat und je mehr man hierbei einzelne Erleichterungen in Nebendingen, also sog. Kunstgriffe, benutzt. Da bei der ganzen Methode auch eine Mikrometertrommel abgelesen werden muss, so leuchtet ein, dass hierauf Aufmerksamkeit zu verwenden ist. Ich habe längere Zeit zur Ablesung der Trommel einen Gehülfen in Anspruch genommen. Aber es zeigte sich, dass hierbei auch vielfach Irrungen vorkamen, die um so unangenehmer waren, als zwei Beobachter hierbei fungirten und es oft zweifelhaft wurde, welcher von beiden einen Fehler gemacht hatte: der, welcher ins Mikroskop sah und die Zahlen $n$ und $n'$ der Wellen feststellte oder der, welcher die Trommeltheile zu zählen hatte. Schliesslich bin ich zu einem bequemen Beobachtungsmodus gekommen, welcher den Gehülfen entbehrlich machte und die Zeit der Beobachtungen wesentlich abkürzte.

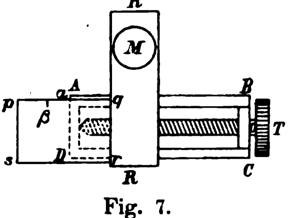


Fig. 7.

Fig. 7 mag die Sache versinnlichen. $ABCD$ bedeutet das Schlittenlager, auf welchem sich der Schlitten $R$ mit seinem ins Loch $M$ eingesetzten Mikroskop durch die Mikrometerschraube verschieben lässt. Denken wir uns den Glasstreifen unter $M$ liegend, so kann die Trommel auf 0 gestellt werden. Nun legt man links auf $ABCD$ eine Visitenkarte oder ein Stück Carton mit der Seite $qr$ fest an die linke Seite von $RR$ an und macht auf der Strecke $pq$ an der Stelle $\alpha$, woselbst die linke Kante $AD$ des Schlittenlagers auf die Karte hinweist, eine Marke $\alpha$. Dann legt man die Karte an einen Millimetermaassstab an und macht von $\alpha$ nach links gerechnet bei $\beta$ eine zweite Marke in einem Abstande von einer Anzahl *ganzer* Millimeter, welche Zahl eben für die zunächst in Betracht kommende Theilstrecke des Glasstreifens in Betracht kommen soll; sagen wir also eine Theilstrecke von 10 mm. Dann legt man die Visitenkarte wieder an $RR$ an und kann dann die Messung beginnen, wobei, falls die Trommel so gedreht wird, dass sich $RR$ nach rechts verschiebt, die Karte auch nach rechts fortrückt, und wobei man sie mit der linken Hand ein wenig an $RR$ an-

drückt. Ein Blick auf die Kante belehrt dann sofort, ob die zehn Umdrehungen der Trommel bald erreicht sind, und kann man dann zuletzt, auf die Trommel sehend, diese wieder genau auf Null, welches dem Ende der Theilstrecke entspricht, einstellen. Die ganze Ablesung erfolgt sehr leicht und sicher und ist jede Hülfe eines Zweiten nunmehr überflüssig geworden.

Bei dieser veränderten Weise der Streckenabgrenzung, Zählung der Wellen und Ablesung an der Trommel werden sich nun auch sehr leicht die Zahlen $n'$ und $n$ mit Schärfe und zwar bis auf die zweite Decimale feststellen lassen, während bisher kaum die erste Decimale als gesichert zu betrachten war. Zur Erläuterung dieser Sache diene die Fig. 8, wobei vorausgesetzt wird, das Mikroskop bewege sich von links nach rechts über die Wellenspur hin, von welcher in der Figur nur der Anfang und das Ende angegeben sind. Zwischen der Stellung $s\,s$ und $s_{,}\,s_{,}$ mag eine Strecke von zehn Umdrehungen der Trommel gemessen liegen, sodass in beiden Grenzstellungen die Trommel genau auf Null steht. Nun mögen zwischen der Berghöhe $y$ und der Höhe $x'$ beispielshalber 76 ganze Wellen liegen. Es kommt dann darauf an, links das Bruchstück $\alpha y$ zwischen dem Faden und dem Punkte $y$ und rechts das Bruckstück $x'\beta$ zu bestimmen. Um dies mit Genauigkeit zu machen, stellt man den Faden aus der Lage $s\,s$ heraus nach links auf den Berg $x$ ein und liest die Trommel ab: gesetzt, die Ablesung ergäbe 96; sodann stellt man den Faden rechts von der Nullstellung auf den Berg $y$ ein und liest wiederum die Trommel ab: gesetzt, die Ablesung ergäbe 28. Rechnet man nun die Nullstellung der Trommel bei der Fadenstellung $s\,s$ gleich 100, so muss offenbar anstatt 28 die Zahl 128 genommen werden: die Strecke $x\,y$ von Berg zu Berg entspricht also $128 - 96 = 32$ und die fragliche Strecke $\alpha\,y$ der Anzahl $128 - 100 = 28$ Trommeltheilen, d. h. es ist in Bruchtheilen einer Wellenlänge, an dieser Stelle der Trace, gerechnet, das Stück $\alpha\,y = 28/32 = 0.87$. Aehnlich geht es am anderen Ende: In der Stellung des Fadens bei $s_{,}\,s_{,}$ zeigt die Trommel 0 oder 100; in der Fadenstellung auf $x'$ z. B. 80 und in der Stellung $y'$ z. B. 15, d. h. 115. Die ganze Wellenlänge $x'y'$

Fig. 8.

entspräche demnach 115 — 81 = 34 Trommeltheilen und das Bruchstück $x'\beta'$ einer Anzahl 100 — 81 = 19 Trommeltheilen. Das Bruchstück $x'\beta'$ der Wellenlänge ist somit 19 / 34 = 0,56 und hiernach wäre die Anzahl $n$ der auf der ganzen Strecke $\alpha\beta$ gehenden Wellen gleich $n = (0{,}87 + 76 + 0{,}56) = 77{,}43$, womit die Methode einer scharfen Bestimmung der Zahlen $n$ klar gestellt ist.

16. Noch in einer ganz anderen Richtung erfordert unsere Methode und eine jede derartige vibrographische Methode ein näheres Eingehen auf die Sache. Dies Eingehen mag stattfinden unter aufmerksamer Betrachtung der Fig. 9. In ihr stellen $\alpha'\beta'$ und $\alpha\beta$ zwei Wellenspuren vor, wobei angenommen

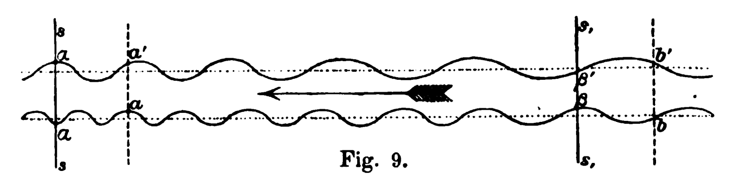


Fig. 9.

wird, dass der Glasstreifen in der Richtung des Pfeiles über die Schreibstiftchen bei $\alpha'$ und $\alpha$ weggezogen wurde und wobei wir ferner annehmen wollen, *dass die Geschwindigkeit des Wegziehens im Zunehmen begriffen war*, d. h. dass die Wellenlängen $\lambda'$ und $\lambda$, von links nach rechts gerechnet, stetig wachsen. In der Zeichnung ist dieses Wachsthum dadurch deutlich gemacht worden, dass beim Zug $\alpha'\beta'$ von Halbwelle zu Halbwelle eine Wachsthumszunahme von $^1/_2$ mm und bei $\alpha\beta$ von $^1/_4$ mm angenommen wurde.

Es sind nun zwei Fälle denkbar, nämlich:

*Erster* Fall. Das Schreibkörperchen für die Spur $\alpha'\beta'$ schreibt *im selben Moment* an der Stelle $\alpha'$, in welchem Moment das Schreibkörperchen der anderen Spur an der Stelle $\alpha$ schreibt, d. h. eine Verbindungslinie der Schreibspitzen in einem bestimmten Zeitmoment *liegt genau senkrecht zur Fortbewegungsrichtung des Glasstreifens.* In diesem Falle mag die Fortbewegung der Glasplatte sein wie sie will: es bleibt das Verhältniss der Wellenzahlen für irgend eine Theilstrecke, also das Verhältniss $q = n/n'$, stets dasselbe. Denn in diesem Falle ist, wie wir ja schon unter 6. sahen, die *Zeit*, welche für die Strecke des Zuges $\alpha'\beta'$ gilt, *genau dieselbe* wie für die Strecke $\alpha\beta$. Diese Thatsache bleibt bestehen, mag die Geschwindigkeit des

Fortzuges der Platte constant, mag sie fortwährend zu-, mag sie fortwährend ab-, oder mag sie bald zu-, bald abnehmen.

*Zweiter* Fall. Das Schreibspitzchen der Spur $\alpha'\beta'$ schreibt im Punkte $\alpha'$, wenn im selben Moment das Spitzchen der Spur $\alpha\beta$ nicht in $\alpha$, sondern im Punkte $a$ schreibt, d. h. mit anderen Worten: die Verbindungslinie der beiden Schreibstifte ist nicht senkrecht, sondern schief zur Fortbewegungsrichtung der Glasplatte. Die *zeitlich* zusammengehörigen Theilstrecken sind demgemäss jetzt nicht $\alpha'\beta'$ und $\alpha\beta$, sondern $\alpha'\beta'$ und $ab$. Da nun aber doch die Wellenzahl $n$ nicht auf der Strecke $ab$, sondern zwischen den Fadenstellungen $ss$ und $s_, s_,$, also auf der Strecke $\alpha\beta$ bestimmt wird, so fragt es sich, ob hiermit ein Fehler im Verhältniss $n/n'$ entsteht? Würde der Glasstreifen mit absolut constanter Geschwindigkeit fortgezogen, so wäre das Verhältniss $n/n'$ von einem *räumlich* früheren oder späteren Schreiben des einen Schreibstiftchens dem anderen gegenüber gänzlich unabhängig und wäre es einerlei, ob man $n'$ auf $\alpha'\beta'$ und $n$ auf $\alpha\beta$ oder letzteres auf $ab$ bestimmte. Aber wenn die Geschwindigkeit des Abzugs des Glasstreifens, wie wir einmal annahmen, wächst, ist die Sache eine andere. Denn die Strecke $\alpha\beta$ wird vom Schreibstiftchen der unteren Trace, das jetzt seinen Ort *dauernd* im Punkte $a$, anstatt in $\alpha$ haben soll, *zeitlich* etwas früher geschrieben als die Strecke $ab$, d. h. mit anderen Worten: auf der Strecke $\alpha\beta$ muss die Wellenzahl $n$, da die Zugzeit der Glasplatte für $\alpha\beta$ der etwas geringeren Geschwindigkeit wegen etwas länger ist, auch etwas grösser ausfallen, wie diese Zahl für die Strecke $ab$ ausfallen würde. In der Fig. 9 wird man dies auffällig bestätigt finden; bei unseren vibrographischen Darstellungen wird es zwar zunächst nicht auffällig sein, aber dennoch wird man mit der Mikrometertrommel leicht solche kleine Verschiedenheiten von $n$ bestätigen können. Schreibt also der Stift des Körpers mit der *grösseren* Schwingungszahl $N$ *räumlich* etwas später wie der des langsamer schwingenden Körpers mit der Schwingungszahl $N'$, so tritt die merkwürdige Thatsache ein, dass, weil $n$, auf $\alpha\beta$ anstatt auf $ab$ gemessen, etwas zu gross ausgefallen ist, nun auch das Verhältniss $n/n'$ etwas zu gross ausfällt, d. h. *man findet schliesslich die Schwingungszahl* $N = N'.(n/n')$ *auf einer solchen Theilstrecke gemessen, etwas zu gross.*

Ich unterlasse es, die anderen Möglichkeiten, falls etwa der Stift des langsamer schwingenden Körpers *räumlich* später schreibt, oder falls die Zuggeschwindigkeit *abnimmt*, in ihren Folgen zu schildern, da sich diese letzteren nach einigem Nachdenken leicht erkennen lassen. Das Wichtige ist das, dass bei Geschwindigkeitsveränderungen der Schreibplatte und bei *räumlicher* Verschiedenheit der Schreibstifte im Fesstellen der Wellenzahlen Fehler entstehen. Diese Thatsache muss selbstverständlich bei allen derartigen vibrographischen Methoden mit Doppelschrift beachtet werden, gleichgültig, ob man die Aufschriften auf einem Glasstreifen, einer Glasplatte oder einer Schreibtrommel erzielt.

Sehen wir einmal zu, welchen Einfluss eine solche etwas fehlerhafte Bestimmung von $n'$ oder $n$ aufs Endresultat der Bestimmung von $N$ hat. Ich wähle Zahlen aus einem der folgenden Beispiele, nämlich ein $n = 120{,}24$ und ein $n' = 74{,}93$, aus welchen sich $n/n' = 1{,}6047$ und $N = 8173$ berechnet, und zwar mit einem Vergleichkörper, dessen Schwingungszahl $N' = 5092$ war. Da auf der Strecke zehn Umdrehungen gewählt wurden, so ist, beiläufig bemerkt, die *mittlere* Wellenlänge

$$\lambda = \frac{10}{120{,}24} = 0{,}083\,\text{mm} \text{ und } \lambda' = \frac{10}{74{,}93} = 0{,}133\,\text{mm}.$$

Angenommen nun, wir hätten uns beim $n$ um 0,5 geirrt, so würde nunmehr

$$\frac{n}{n'} = \frac{120{,}74}{74{,}93} = 1{,}6114$$

geworden sein, wonach unser $N$ sich gleich 8207, also um 34 Schwingungen grösser berechnet.

17. Es fragt sich nun, wann solche Fehler blos aus der abweichenden Lage einer der Schreibstiftchen resultirend zu erwarten sind? Ferner, ob solche Abweichungen von vornherein zu erkennen sind? Drittens, wie deren nachtheiliger Einfluss auf die Bestimmung von $N$ möglichst beseitigt werden kann? Zunächst kommt hier die Frage in Betracht, welches Schreibstiftchen verwendet man am besten? Im Vorausgehenden wurde bemerkt, dass sich ein Stückchen von einem Haare eines Violinbogens sehr empfehle. Man erkennt jedoch sofort, dass ein solches biegsames Haar leicht die Ursache zu den Verschiebungen der Schreibstellen abgeben kann. Denn

ıs veränderliche Druck beim Wegziehen
r namentlich auf eines der Haare stärk
rken können, dass die Schreibstellen nic
im selben Moment in $\alpha'$ und $\alpha$, sonderr
$a$ liegen. Also muss zugegeben werden,
eibkörperchen bei all' diesen vibrographis
, wobei Parallelschriften stattfinden und
e Messungen handelt, unter Umständen
*starre* Spitzen den Vorzug erhalten müs
nwendung der letzteren kommt wieder e
zu, der sie häufig nur mit Schwierigkeit a
Dieser Grund liegt darin, dass Körper,
hreibspitzen versehen sind, beim Schreibe
, Schreibtrommel etc. stark in ihren Scl
n gehemmt werden und so vielleicht ganz
ren, Wellenzüge zu liefern. Bei der V
überzuges auf der Schreibplatte wird der
einer starren Spitze sehr verringert und
ıch mit solchen Spitzen sehr gute Resulta
folgenden beiden Messungen sind an Aufsc
itzen und zwar solchen, wie sie eine Hälfte
zigen Stahlfeder liefern kann, vorgenomm

gehörigen Strecke für $\alpha\beta$ vornehmen, nachdem erst das Mikroskop über der Glasplatte um 29 Trommeltheile im Sinne der Tracenverschiebung verschoben worden ist. Der Anfang und das Ende einer Trommelstellung liegt also für diese Spurenstrecke nicht beim Trommeltheil Null, sondern beim Theil 29 bez. 0—29, d. h. beim Trommeltheil 71 je nach dem Sinn der Verschiebung der Anfänge.

Man erkennt auch hieraus, dass steifere Spitzen entschieden den Vorzug vor biegsamen verdienen, denn erstere werden ihren räumlichen Abstand beim Wegziehen der Glasplatte auch möglichst behalten, während bei biegsamen Spitzen dieser Spurenabstand sogar variabel werden kann.

Nun muss noch ein anderer Grund für die Spurenverschiebung hervorgehoben werden, welcher liegt in dem *Druck*, welcher durch den Violinbogen bez. durch den anstreichenden Glasstab auf die schwingenden Körper ausgeübt wird. Werfen wir einen Blick auf die Fig. 5, so leuchtet ein, wie durch einen solchen Druck auf die eine Gabel das Schreibfederchen $\sigma$ ein wenig nach links und durch den Druck auf die andere Gabel das Federchen $\sigma'$ ein wenig nach rechts gedrückt wird, sodass im doppelten Sinne eine Verschiebung der Wellenzüge eintreten kann. Will man diesen schädlichen Beeinflussungen auf das Endresultat möglichst entgehen, so müssen die Körper, Stimmgabeln etc. möglichst solid im ganzen festgemacht sein. Liessen sich die Gabeln aber auf der Stirnfläche eines Zinkens anstreichen, so würde eine Spurenverschiebung ausgeschlossen sein. Man sieht, es können vielleicht unvermeidliche Factoren mitreden, welche das Endresultat beeinträchtigen. Inwieweit dies aber der Fall ist, wird sich immer am besten aus den Beobachtungsresultaten selbst ergeben.

18. Es mögen nun noch die Resultate zweier Messungen folgen, wobei die unter 16 und 17 dargestellten Erleichterungen und Verbesserungen gewürdigt wurden. Die Schreibstiftchen waren starre Stahlfederspitzen (selbstverständlich nur je die Hälfte einer solchen Spitze).

*Erstes* Beispiel. Bestimmung von $N$ der Appunn'schen Gabel Nr. X mittels der Hülfsgabel Nr. I mit $N' = 2048$, wobei jedoch bemerkt werden muss, dass diese letztere Gabel ebenfalls ein wenig belastet war, demzufolge sie anstatt mit 2048 nur mit 2040 Schwingungen anzunehmen ist.

| Strecke | $n$ | $n'$ | $n/n'$ | $\Delta$ | $N$ | $\Delta'$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| I | 72,00 | 28,90 | 2,4915 | −0,0049 | 5082 | −10 |
| II | 56,50 | 22,65 | 2,4945 | −0,0019 | 5089 | − 3 |
| III | 61,43 | 24,64 | 2,4930 | −0,0034 | 5086 | − 6 |
| IV | 51,71 | 20,74 | 2,4935 | −0,0029 | 5086 | − 6 |
| V | 53,07 | 21,21 | 2,5017 | +0,0053 | 5103 | +11 |
| VI | 49,61 | 19,86 | 2,4980 | +0,0016 | 5096 | + 4 |
| VII | 52,10 | 20,84 | 2,5000 | +0,0036 | 5100 | + 8 |
| VIII | 50,37 | 20,16 | 2,4985 | +0,0021 | 5097 | + 5 |
| IX | 31,56 | 12,64 | 2,4965 | +0,0001 | 5093 | + 1 |
| | | Mittel | = 2,4964 | Mittel | = 5092 | |

Die einzelnen Strecken waren hierbei nicht gleich. Man erkennt nun deutlich, dass die Abweichungen des Verhältnisses $q = n/n'$, wie die mit $\Delta$ überschriebene Columne zeigt, erst an der dritten Decimalstelle vom Mittelwerthe 2,4964 abweichen. Ebenso weichen die Werthe von $N$ vom Gesammtmittel 5092, wie die Columne $\Delta'$ zeigt, nur wenig ab. Die Spur $\alpha\beta$ der Gabel $N$ war um 29 Trommeltheile gegen die der Gabel $N'$ zurück. Da nun bei den Messungen diese Verschiebung berücksichtigt wurde, so kommen die Abweichungen $\Delta$ und $\Delta'$ sicherlich daher, dass der Druck der Anstreichstäbe auf die Gabeln sich bemerklich machte. Dies muss um so mehr angenommen werden, als die erste Hälfte der Abweichungen negativ, die zweite positiv ausgefallen ist.

*Zweites* Beispiel. Bestimmung von $N$ der Appunn'schen Gabel Nr. XV mittels der Hülfsgabel Nr. X mit 5092 Schwingungen. Verschiebung der Spurenanfänge gleich 50 Trommeltheilen.

| Strecke | $n$ | $n'$ | $n/n'$ | $\Delta$ | $N$ | $\Delta'$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| I | 162,58 | 101,67 | 1,5992 | −0,0037 | 8143 | −19 |
| II | 131,41 | 81,93 | 1,6040 | +0,0011 | 8167 | + 5 |
| III | 120,24 | 74,93 | 1,6048 | +0,0018 | 8171 | + 9 |
| IV | 112,88 | 70,49 | 1,6015 | −0,0014 | 8154 | − 8 |
| V | 107,25 | 66,99 | 1,6031 | +0,0002 | 8163 | + 1 |
| VI | 103,70 | 64,61 | 1,6050 | +0,0021 | 8173 | +11 |
| | | Mittel | = 1,6029 | Mittel | = 8162 | |

Das $N$ der Gabel Nr. XV ist von Appunn mit 8196 Schwingungen angegeben und muss bei meinen Messungen kleiner erhalten werden, da die Gabel ja auch etwas belastet war.

Noch bemerke ich, dass beim ersten Beispiel die Vergrösserung eine 55 beim zweiten eine 83fache war.

Marburg, im December 1893.

# 5. *Ueber die Elasticität und über die Zug- und Druckfestigkeit verschiedener neuer Gläser in ihrer Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung; von A. Winkelmann und O. Schott.*

(Im Auszuge in der Sitzung der med.-naturw. Gesellschaft in Jena am 15. Dec. 1893 mitgetheilt.)

---

Die physikalischen Eigenschaften verschieden zusammengesetzter Gläser sind schon vielfach zum Gegenstande experimenteller Forschung gemacht. Am ausgedehntesten wurden bisher die optischen Eigenschaften der Gläser untersucht; diese Untersuchungen haben bekanntlich in neuerer Zeit zur Herstellung neuer Gläser und damit zur Vervollkommnung optischer Instrumente wesentlich beigetragen.[1] Ferner wurde für eine grössere Anzahl von Gläsern der thermische Ausdehnungscoefficient[2], die specifische Wärme[3] und die thermische Leitungsfähigkeit[4] ermittelt und in ihrer Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung dargestellt.

Von den in der Ueberschrift genannten Eigenschaften liegen dagegen nur wenige Beobachtungen vor, sodass, soviel uns bekannt, es an einer systematischen Untersuchung dieser Eigenschaften für verschieden zusammengesetzte Gläser bisher noch fehlt.

Die Elasticität und Zugfestigkeit ist von Wertheim und

---

1) Vgl. Abbe, „Ueber Verbesserungen des Mikroskops mit Hülfe neuer Arten optischen Glases". Sitzb. der med.-naturw. Gesellschaft zu Jena 9. Juli 1886. — S. Czapski, „Mittheilungen über das glastechnische Laboratorium in Jena und die von ihm hergestellten neuen Gläser". Zeitschrift für Instrumentenkunde. 1886. — Schott, „Ueber Glasschmelzerei für optische und andere wissenschaftliche Zwecke". Vortrag im Verein zur Beförderung des Gewerbefleisses in Berlin 4. Juni 1888.

2) O. Schott, „Ueber die Ausdehnung von Gläsern und über Verbundglas". Vortrag im Verein zur Beförderung des Gewerbefleisses in Berlin 4. April 1892.

3) Winkelmann, Wied. Ann. 49. p. 401. 1893.

4) Paalhorn. Demnächst erscheinende Dissertation.

Chevandier[1]) an vier Gläsern, deren chemische Zusammensetzung nicht näher angegeben ist[2]), untersucht.

Die Resultate waren folgende:

| | Dichtigkeit | Elasticitäts-coefficient. kg pro qmm | Zugfestigkeit. kg pro qmm |
|---|---|---|---|
| Fensterglas von St. Quirin | 2,517 | 7919 | 1,763 |
| Spiegelglas von Cirey | 2,454 | 7015 | 1,400 |
| Krystallglas von Valery | 2,446 | 6890 | 1,002 |
| Krystallglas von Baccarat | 8,320 | 5477 | 0,665 |

Ferner ist in Dingler's Journal[3]) die Zugfestigkeit für drei verschiedene Gläser angegeben:

| | Zugfestigkeit kg pro qmm |
|---|---|
| Grünes Glas | 2,032 |
| Crownglas | 1,795 |
| Flintglas | 1,610 |

Die Druckfestigkeit ist nach der gleichen Mittheilung etwa zehnmal grösser als die Zugfestigkeit; sie beträgt für Flintglas 16,46 kg pro qmm.

W. Voigt[4]) hat den Elasticitätscoefficienten eines grünlichen Glases (spec. Gew. 2,540; Brechungsverhältniss 1,55) nebst dem Torsionscoefficienten bestimmt und daraus das Verhältniss der Quercontraction zur Längendilation abgeleitet. Er constatirt, dass die den ursprünglichen ebenen Begrenzungen der 50 mm dicken Platte anliegenden Schichten sich in einem anderen Zustande der Elasticität befanden, als die in grösserer Tiefe liegenden. Die Differenz der Coefficienten beweist dies:

| Elasticitätscoefficient kg pro qmm | Torsionscoefficient | |
|---|---|---|
| 6425 | 2635 | Stäbchen in unmittelbarer Nähe der Oberfläche geschnitten |
| 6442 | 2645 | |
| 6480 | 2672 | Stäbchen aus der Mitte der Platte geschnitten |
| 6460 | 2671 | |

Pscheidl[5]) hat die Elasticitätscoefficienten für drei verschiedene Gläser ermittelt:

1) Wertheim und Chevandier, Compt. rend. **20.** p. 1637. 1845.

2) Auch bei den im Folgenden genannten Untersuchungen ist die chemische Zusammensetzung der Gläser nicht mitgetheilt.

3) Dingler's Journal **184.** p. 165. 1867.

4) W. Voigt, Wied. Ann. **15.** p. 497. 1882.

5) Pscheidl, Beibl. **6.** p. 847. 1882.

| | Elasticitätscoefficient kg pro qmm |
|---|---|
| Glas aus Fürth | 7495 und 7359 |
| Belgisches Glas | 7534 „ 7493 |
| Böhmisches Glas | 7523 „ 7550 |

J. Kiewiet[1]) hat den Elasticitätscoefficienten einer Glassorte als Function der Temperatur bestimmt:

$$E_t = E_0 (1 - \alpha . t)$$

wo $E_0 = 7692$; $\alpha = 0{,}000331$ ist.

Die Beobachtungen umfassen das Temperaturintervall von 10° bis 100°.

J. v. Kowalski[2]) hat in seinen Untersuchungen über die Festigkeit des Glases die Elasticitätscoefficienten aus Biegung und Torsion bestimmt, ferner die Festigkeit beim Zuge, bei der Biegung, bei der Torsion und bei der Compression für eine Glassorte.

Es war

| | | |
|---|---|---|
| Elasticitätscoefficient | 6702 | kg pro qmm |
| Zugfestigkeit | 8,767 | „ „ „ |
| Druckfestigkeit | 37,700 | „ „ „ |

In einer späteren Arbeit hat v. Kowalski[3]) die Elasticität und die Festigkeit auch bei höherer Temperatur bestimmt. Er fand für den Elasticitätscoefficienten

$$E_t = E_0 (1 - \alpha t), \text{ wo } E_0 = 6770 \text{ und } \alpha = 0{,}00106.$$

Die Beobachtungen umfassen das Temperaturintervall von 9° bis 200°; bei Temperaturen über 100° war eine ziemlich grosse elastische Nachwirkung bemerkbar, die störend wirkte.

Für Biegungs- und Torsionsfestigkeit als Function der Temperatur wurde gefunden:

| Temperatur | Biegungsfstigkeit $P$ = maxim. Spannung | Temperatur | Torsionsfestigkeit $P$ = maxim. Spannung |
|---|---|---|---|
| 12° | 8,794 kg | 12° | 10,142 kg |
| 100° | 8,701 „ | 78° | 9,186 „ |
| 150° | 8,639 „ | 100° | 9,006 „ |
| 200° | 8,604 „ | | |

Den Anlass zu den im Folgenden mitgetheilten Untersuchungen gab der Wunsch, jene Eigenschaften der Gläser zu

1) J. Kiewiet, Wied. Ann. **29.** p. 650. 1886.

2) J. v. Kowalski, Wied. Ann. **36.** p. 307. 1889.

3) J. v. Kowalski, Wied. Ann. **39.** p. 155. 1890.

ermitteln, von denen die Widerstandskraft abhängt, die die Gläser bei plötzlichen Temperaturänderungen dem Zerspringen entgegensetzen. Zu den hierfür maassgebenden Grössen gehören ausser anderen der Elasticitätscoefficient und die Zugfestigkeit; im Anschluss an letztere wurde auch die Druckfestigkeit einiger Gläser bestimmt.

## § 1. Elasticitätscoefficienten.

Die Elasticitätscoefficienten wurden aus Biegungsbeobachtungen, zu denen die Methode von A. König[1]) benutzt wurde, berechnet. Ein massives Stativ von Messing, mit drei Stellschrauben versehen, trägt zwei feste Stahlschneiden in einem Abstande von 100 mm, auf denen der zu untersuchende Stab gelegt wurde. An den Enden des Stabes waren durch Fassungen zwei Spiegel mit ihren Flächen so gegeneinander gerichtet, dass ein Lichtstrahl von einer entfernten Scala über den ersten Spiegel gehend von dem zweiten auf den ersten Spiegel und von da in ein Fernrohr geworfen wird. In der Mitte zwischen den beiden Schneiden wird durch eine Auslösungsvorrichtung eine dritte Schneide, welche die Waagschale trägt, herunter gelassen. Hierdurch wird eine Durchbiegung des Stabes bewirkt, welche eine Neigung der Spiegel zur Folge hat.

Wird durch eine Belastung von $P$ kg eine Neigung $\varphi$ eines jeden der beiden Spiegel bewirkt, so ist

$$E = \frac{3}{4} \cdot \frac{l^2}{a^3 \cdot b} \cdot \frac{P}{\operatorname{tg} \varphi},$$

wo $E$ des Elasticitätscoefficienten (Kilogramm Gewicht pro Quadratmillimeter), $l$ den Abstand der beiden festen Schneiden in Millimeter, $a$ die Höhe des rechteckigen Stabquerschnittes in Millimeter, $b$ die Breite des rechteckigen Stabquerschnittes in Millimeter bedeutet.

Bezeichnet man mit $D$ die Entfernung zwischen der Scala und dem von dieser entfernteren Spiegel, mit $d$ den Abstand der beiden Spiegel und mit $v$ die infolge der Durchbiegung in

1) A. König, Wied. Ann. 28. p. 108. 1886.

| | Elasticitätscoefficient kg pro qmm |
|---|---|
| Glas aus Fürth | 7495 und 7359 |
| Belgisches Glas | 7534 „ 7493 |
| Böhmisches Glas | 7523 „ 7550 |

J. Kiewiet[1]) hat den Elasticitätscoefficienten einer Glassorte als Function der Temperatur bestimmt:

$$E_t = E_0 (1 - \alpha . t)$$

wo $E_0 = 7692;\ \alpha = 0{,}000331$ ist.

Die Beobachtungen umfassen das Temperaturintervall von $10^0$ bis $100^0$.

J. v. Kowalski[2]) hat in seinen Untersuchungen über die Festigkeit des Glases die Elasticitätscoefficienten aus Biegung und Torsion bestimmt, ferner die Festigkeit beim Zuge, bei der Biegung, bei der Torsion und bei der Compression für eine Glassorte.

Es war

| | | |
|---|---|---|
| Elasticitätscoefficient | 6702 | kg pro qmm |
| Zugfestigkeit | 8,767 | „ „ „ |
| Druckfestigkeit | 37,700 | „ „ „ |

In einer späteren Arbeit hat v. Kowalski[3]) die Elasticität und die Festigkeit auch bei höherer Temperatur bestimmt. Er fand für den Elasticitätscoefficienten

$$E_t = E_0(1 - \alpha t), \text{ wo } E_0 = 6770 \text{ und } \alpha = 0{,}00106.$$

Die Beobachtungen umfassen das Temperaturintervall von $9^0$ bis $200^0$; bei Temperaturen über $100^0$ war eine ziemlich grosse elastische Nachwirkung bemerkbar, die störend wirkte.

Für Biegungs- und Torsionsfestigkeit als Function der Temperatur wurde gefunden:

| Temperatur | Biegungsfstigkeit $P$ = maxim. Spannung | Temperatur | Torsionsfestigkeit $P$ = maxim. Spannung |
|---|---|---|---|
| 12° | 8,794 kg | 12° | 10,142 kg |
| 100° | 8,701 „ | 78° | 9,186 „ |
| 150° | 8,639 „ | 100° | 9,006 „ |
| 200° | 8,604 „ | | |

Den Anlass zu den im Folgenden mitgetheilten Untersuchungen gab der Wunsch, jene Eigenschaften der Gläser zu

1) J. Kiewiet, Wied. Ann. **29**. p. 650. 1886.
2) J. v. Kowalski, Wied. Ann. **36**. p. 307. 1889.
3) J. v. Kowalski, Wied. Ann. **39**. p. 155. 1890.

| Belastung $P$ in kg | Versc[h] $v$ i[n] |
|---|---|
| | beob. |
| 2,5 | 64,0 |
| 4,5 | 114,8 |
| 6,5 | 165,6 |
| 8,5 | 216,2 |
| 10,5 | 266,6 |

Der Eisenstab zeigt nach d
Verhalten, wie der oben angef
Die Formel (1) resultirt a

(1a) tg 4 $\varphi$

indem

tg $\varphi$ =

gesetzt ist.

Rechnet man nach der str
man beim Glase für $P = 7{,}15$ und
coefficienten $E = 7171{,}1$, währe
Formel (1) $E = 7174{,}0$ liefert.
0,04 Proc., während die Diffe
rechneten Werthes von .. 0 2 P

auflag, war bei dem von uns benutzten Apparat nur 100 mm [1]); hierdurch wurde der Neigungswinkel des von der Scala kommenden und über den ersten Spiegel hinweggehenden Strahles gegen die Horizontale so gross, dass er nicht mehr zu vernachlässigen ist.

Aus der unmittelbar verständlichen Zeichnung ergiebt sich: $E$ ist der Scalenpunkt, der bei unbelastetem Stabe und der Stellung $BB'$ und $CC'$ der Spiegel in das Fernrohr gelangt; $\alpha$ ist der Neigungswinkel des den Spiegel $CC'$ treffenden Strahles mit der Horizontalen. Bei der Belastung des Stabes tritt eine Neigung der Spiegel um $\varphi$ ein, sodass sie die

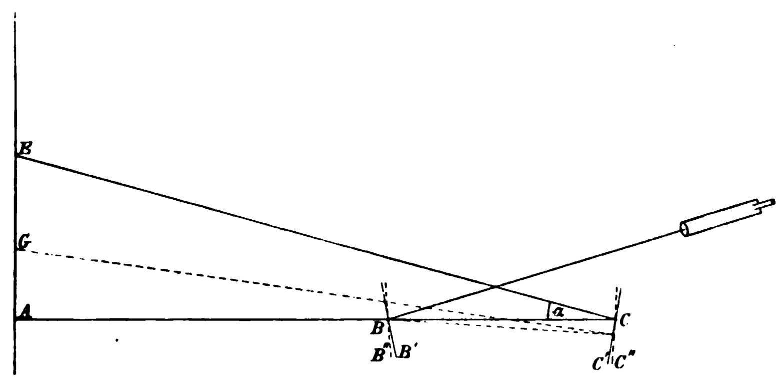



Fig. 1.

Stellungen $BB''$ resp. $CC''$ annehmen; es gelangt dann der Scalenpunkt $G$ in das Fernrohr.

Setzt man:

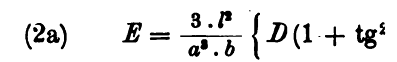
$$AC = D$$
$$BC = d$$
$$GE = v,$$

so erhält man leicht

$$v = D \,.\, \mathrm{tg}\,\alpha - D\,\mathrm{tg}\,(\alpha - 4\,\varphi) + d\,\mathrm{tg}\,2\,\varphi$$

und daraus

1) Diese geringe Entfernung war durch die Schwierigkeit bedingt, die es gehabt hätte, für manche Glassorten Stäbe herzustellen, die länger als 120 bis 130 mm waren; bei dem Apparat von König war die Entfernung der Schneiden 498 mm, also etwa fünfmal so gross.



(2a) $E = \frac{3 \cdot l^3}{a^3 \cdot b} \left\{ D (1 + \mathrm{tg}^2 \right.$

Zur Bestimmung von $E$ ist
diese ergiebt sich unmittell
Scalenpunkte $A$ und $E$. Für
$\mathrm{tg}\, \alpha = 0{,}15623$.

Um den das verschieden
berücksichtigenden Mittelwerth
man für die verschiedenen $P$
und bildet

$$\frac{\frac{N_1 \cdot P_1}{v_1} \cdot P_1 + \cdots}{P_1 + P \cdots}$$

Dieser Ausdruck wird für da
und hiermit

$$E = 7 \cdots$$

Berechnet man mit diesem $E$ a
schiebungen $v$ für die verschied

| Belastung $P$ in kg | Verschi $v$ in |
|---|---|
| | beob. |
| 1,15 | 54,7 |
| 2,15 | 102,6 |
| 3,15 | 150,6 |
| 4,15 | 197,8 |

Berechnet man in der gleichen Weise die Beobachtungen für den Eisenstab, wo tg $\alpha = 0{,}15754$ war, so erhält man

$$E = 19322$$

und ferer

| Belastung $P$ in kg | Verschiebung $v$ in mm | | Differenz beob. — ber. |
|---|---|---|---|
| | beob. | ber. | |
| 2,5 | 64,0 | 63,83 | + 0,17 |
| 4,5 | 114,8 | 114,76 | + 0,04 |
| 6,5 | 165,6 | 165,55 | + 0,05 |
| 8,5 | 216,2 | 216,21 | − 0,01 |
| 10,5 | 266,6 | 266,75 | − 0,15 |

Auch hier sind die Differenzen beträchlich kleiner als bei der ersten Berechnung und liegen sämmtlich innerhalb der Grenzen der unvermeidlichen Beobachtungsfehler.

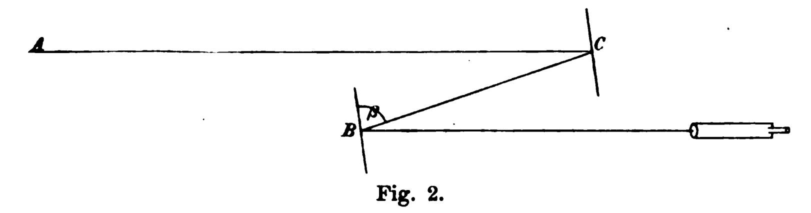



Fig. 2.

Die obige Rechnung ist aber, weil $P/v$ nicht constant ist, etwas weitläufig; es wurde deshalb die spätere Anordnung so getroffen, dass der von der Scala kommende Strahl nicht oberhalb, sondern seitlich an dem ersten Spiegel vorbeiging. Die Spiegelnormale liegt dann nicht mehr in der Verticalebene, die durch die Axe des Stabes geht, sondern seitlich davon. Stellt man die Spiegel so, dass die Strahlen der Scala eben an dem ersten Spiegel vorbeigehen, und schliesst dann der reflectirte Strahl $BC$ mit dem Spiegel den Winkel $\beta$ ein, so ist mit genügender Annäherung die corrigirte Verschiebung $v'$

$$v' = \frac{v}{\sin\beta},$$

wenn $v$ die beobachtete Verschiebung ist. Ist $\varepsilon$ die Breite eines Spiegels und $\delta$ der Abstand der beiden Spiegel, so ist

$$\cos\beta = \frac{\varepsilon}{2\delta}.$$

| | |
|---|---|
| 2,5 | 62,4 |
| 4,5 | 112,0 |
| 6,5 | 162,0 |
| 8,5 | 211,6 |
| 10,5 | 261,5 |

Der Mittelwerth von $v/P$
diesem die einzelnen Werthe
„berechnet“ angegebenen Resu
obachtungsfehler mit den beobac
Der Elasticitätscoefficient ergie

$$E = 3\left(D + \frac{a}{2}\right.$$

wo

$D = 6068$ mm
$d = 110$ „
$l = 100$ „
$a = 3{,}076$ „

Hiermit wird $E = 19321$, wäh
Werth 19 322 erhalten wurde.

Auch das früher schon
noch durch seitliches Licht unter
während früher 7289,8 gefunde
einstimmung auch nicht so vol
so beweist doch der geringe Un
beide Beobachtungsarten zu w
führen.

Indessen ist zu bemerken

mit Hülfe des Abbe'schen Dickenmessers ausgeführt, der eine fehlerfreie Ablesung bis auf 0,001 mm gestattet; die Einstellungsgenauigkeit ist etwa 0,002 mm. Die Dicke der Stäbe wurde an 15 verschiedenen Stellen gemessen, die gleichmässig über die Oberfläche vertheilt waren; es kamen hierbei (allerdings nur ausnahmsweise) Unterschiede bis zu 0,1 mm vor. Bei der Mittelbestimmung wurde den drei Werthen, die der Stabmitte entsprachen, das doppelte Gewicht gegeben. Setzt man voraus, dass die so gewonnene Dicke eine Unsicherheit von 0,005 mm enthält, so hat dies auf den Elasticitätscoefficienten, da die Stabdicke etwa 3 mm war, einen Einfluss von 0,5 Proc. — In der Breite $b$ der Stäbe werde gleichfalls eine Unsicherheit von 0,005 mm vorausgesetzt, wodurch für $E$ eine Unsicherheit von 0,04 Proc. resultirt. Ein Fehler in $(D + \frac{1}{2}d)$ hat nur einen geringen Einfluss auf $E$; 2 mm würden nur 0,03 Proc. ausmachen.

Der Abstand $l$ der beiden Schneiden des Apparates wurde direct mit einem feinen Maassstab gemessen und genau 100 mm gefunden. Eine weitere Controlle erhielt man dadurch, dass man eine Spiegelglasplatte mit einer zarten Wachsschicht bedeckte, auf die Schneiden legte und dann den Abstand der von den Schneiden erzeugten Linien bestimmte. Um zu erfahren, ob die zu belastende Schneide genau in der Mitte der beiden festen Schneiden den Stab berührt, wurden zwei Spiegelglasplatten mit Wachs nacheinander in den Apparat eingesetzt und so durch die Schneiden drei Linien erhalten; die Glasplatten wurden dann umgekehrt aufeinander gelegt, sodass eine kleine Differenz der beiden Theile nachweisbar war. Es konnte aber eine solche nicht erkannt werden.

Fasst man das Gesagte zusammen und berücksichtigt, dass auch die Beobachtungen der Scalenverschiebung höchstens einen Fehler von 0,1 Proc. in $E$ hervorbringen, so ergiebt sich, dass, wenn sämmtliche Fehler in dem gleichen Sinne wirken, ein Fehler von 0,7 Proc. resultiren würde; es ist aber unwahrscheinlich, dass die Fehler 0,4 Proc. erreichen. Um eine Controlle zu haben, sind zweimal Gläser gleicher Zusammensetzung, aber von verschiedenen Dimensionen untersucht; die Resultate stimmen bis auf weniger als 0,2 Proc. überein (vgl. Nr. 24 u. Nr. 38).

---



in allen seinen Theilen ein
ein anderes im festen Aggreg

Tabe

| Fortlaufende Nr. | Dicke des Stabes $a$ in mm | Bre… St… $b$ i… |
|---|---|---|
| 19 oder 5 | 3,258 | 15 |
| 20 | 3,196 | 16, |
| 21 | 3,262 | 15, |
| 22 oder 2 | 3,286 | 16, |
| 23 | 2,911 | 15, |
| 24 | 2,695 | 13, |
| | 2,763 | 13, |
| 25 | 3,165 | 15, |
| 26 | 3,334 | 16, |
| 27 | 2,859 | 15, |
| 28 | 3,133 | 15, |
| 29 oder 8 | 2,863 | 15, |
| 31 | 3,000 | 15, |
| 32 | 3,151 | 16, |
| 33 | 3,028 | 15,7 |
| 34 | 4,159 | 9, |
| 35 oder 7 | 4,335 | 9, |

1) Unter den Gläsern befinden
Bestimmung der specifischen Wärme
lungen vorzubeugen, beginnt die N
mit 19. Ist für ein Glas die specifis
sprechende Nummer aus der vorigen

Ausser den in der vorigen Tabelle angegebenen Gläsern wurden noch einige andere untersucht, die nicht in Form von Stäben hergestellt werden konnten. Es wurde hierzu die Kundt'sche Methode zur Bestimmung der Schallgeschwindigkeit benutzt, indem die Gläser in Form von Röhren verwendet wurden. Der Elasticitätscoefficient wird bekanntlich nach der Formel

$$E = \frac{U^2 \cdot s}{9810}$$

berechnet, wo $U$ die Schallgeschwindigkeit in $m$. und $s$ das specifische Gewicht des Glases bezeichnet. Dabei ist

$$U = 330 \sqrt{1 + 0{,}004\, t} \cdot \frac{L}{l},$$

wenn $t$ die Temperatur und $L/l$ das Verhältniss der Wellenlängen desselben Tones in dem Glase und in der Luft bedeutet.

Die folgende Tabelle enthält die Resultate:

Tabelle II.

| Fortl. Nr. | Chemische Zusammensetzung | $t$ | $\frac{l}{L}$ | $s$ | $E$ in kg/mm² | Bemerkungen |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 36 | 11 $Na_2O$<br>12 $B_2O_3$<br>5 $Al_2O_3$<br>72 $SiO_2$ | 20,6<br>22,7 | 15,98<br>15,91 | 2,370<br>2,370 | 7256<br>7264 | Ein massiver Stab gab das gleiche Resultat wie ein hohler Stab |
| 37 | 14 $B_2O_3$<br>4,5 $Al_2O_3$<br>51,3 $SiO_2$<br>0,2 $As_2O_5$<br>2,50 BaO<br>5,0 $Mn_2O_3$ | 20,3 | 14,55 | 2,848 | 7232 | |
| 38 = 6[1] | 14 $Na_2O$<br>2 $B_2O_3$<br>7,5 $Al_2O_3$<br>67,8 $SiO_2$ | 21,2<br>18,7 | 15,591<br>15,647 | 2,585<br>2,585 | 7568<br>7518 } 7543 | Gekühltes Glas |
| | 0,2 $Mn_2O_3$<br>7 ZnO<br>7 CaO | 21,2<br>21,4 | 15,181<br>15,142 | 2,585<br>2,585 | 7175<br>7143 } 7159 | Nicht gekühltes Glas |

Um zu erfahren, ob die beiden Bestimmungsmethoden des Elasticitätscoefficienten vergleichbare Resultate liefern, wurde das zuletzt angeführte Glas auch durch Biegungsbeobachtungen untersucht.

1) Thermometernormalglas.

Glas Nr. 38.

| Dicke des Stabes $a$ in mm | Breite des Stabes $b$ in mm | Maximal-belastung in kg | Elasticitäts-coefficient $E$ in kg/mm² | |
|---|---|---|---|---|
| 3,032 | 15,001 | 5,15 | 7343 | 7340 |
| 3,658 | 15,824 | 8,50 | 7338 | |

Da die untersuchten Stäbchen sämmtlich gekühlt waren, ist der Werth 7340, welcher sich aus den Biegungsbeobachtungen ergiebt, mit 7543 aus den Beobachtungen der Schallgeschwindigkeit zu vergleichen; die letzte Zahl ist um 2,8 Proc grösser, als die erste.

Das nicht gekühlte Glas (Nr. 38) zeigt nach Tabelle II einen um mehr als 5 Proc. kleineren Elasticitätscoefficienten, als das gekühlte Glas. Auch Quincke[1]) fand $E$ bei schlecht gekühlten Glasfäden kleiner, als bei gut gekühlten; der Unterschied bei Quincke war aber viel grösser, als oben angegeben.

---

Bei der Tabelle I ist mehrfach bemerkt, dass der untersuchte Glasstab durch eine zweite Belastung, die nicht grösser als die vorher benutzte Maximalbelastung war, zerbrach; es vergingen zuweilen mehrere Minuten, bis nach der neuen Belastung der Bruch eintrat. Um diesen Vorgang genauer zu verfolgen, wurde eine einfache Einrichtung benutzt, die ein in Gang befindliches Uhrwerk arretirte, sobald der Bruch erfolgte. Es zeigte sich hierbei, dass die Gläser oft nach längerer Zeit zerbrachen bei einer Belastung, die *kleiner* war, als jene, die sie früher, wenn auch nur kürzere Zeit ausgehalten hatten. Es wurden, um möglichst fehlerfreie Oberflächen zu haben, Spiegelglasscheiben benutzt; die Resultate waren folgende:

| Das Glas trug: | bei einer Belastung von | zerbrach es nach |
|---|---|---|
| 4 kg | 3½ kg | 80 Min. |
| 5 „ | 4½ „ | 245 „ |
| 6 „ | 5½ „ | 15 „ |
| 6 „ | 5½ „ | 20 „ |
| 7 „ | 7 „ | 690 „ |

Eine mit der Zeit wachsende Durchbiegung des Glases

1) Quincke, Wied. Ann. **19.** p. 548. 1883.

konnte nicht nachgewiesen werden; bei dem Versuche mit 7 kg Belastung wurde constatirt, dass in der Zeit von 45 Minuten eine Scalenverschiebung nicht eintrat, die Beobachtung wurde dann abgebrochen. Es ist deshalb wahrscheinlich, dass eine minimale Verletzung an der Oberfläche des Glases, die sich äusserst langsam durch das belastende Gewicht vergrössert, plötzlich den Brnch herbeiführt.

---

Vergleicht man die gewonnenen Resultate für die Elasticitätscoefficienten mit der chemischen Zusammensetzung, so sieht man leicht, dass einzelne Bestandtheile (z. B. $B_2O_3$) einen hervorragenden Einfluss auf die Grösse des Elasticitätscoefficienten ausüben. Die zahlenmässige Darstellung dieses Einflusses lässt sich aber nur schwer erreichen. Der Grund ist vermuthlich der, dass Volumenänderungen ins Spiel treten, deren Grösse uns für die einzelnen Bestandtheile ganz unbekannt ist. Wenn trotzdem der Versuch gemacht ist, die Elasticitätscoefficienten als Fnnction der chemischen Zusammensetzung darzustellen, so geschieht dies in der Absicht, eine Einsicht über den Einfluss der einzelnen Bestandtheile zu gewinnen, die besser ist, als ohne eine solche Darstellung erreichbar wäre.

Besteht das Glas aus den Bestandtheilen 1, 2, 3 . . ., die in den Gewichtsmengen $a_1$, $a_2$, $a_3$ . . . vorhanden sind, wo

$$a_1 + a_2 + a_3 + \ldots = 100$$

ist, so wurden in der Gleichung

$$E = a_1 x_1 + a_2 x_2 + a_3 x_3 + \ldots \tag{3}$$

die Grössen $x_1$, $x_2$, $x_3$ . . . aus den beobachteten Werthen ermittelt. Man erhielt folgende Zahlen:

Tabelle III.

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $Na_2O$; | $K_2O$; | $B_2O_3$; | $Al_2O_3$; | $SiO_2$; | $PbO$; | $As_2O_5$; |
| 100 | 71 | 20 | 160 | 65 | 47 | 40 |
| $BaO$; | $ZnO$; | $MgO$; | $P_2O_5$; | $CaO$. | | |
| 100 | 15 | 600 | 38 | 100 | | |

Mit diesen Werthen wurden die in der folgenden Tabelle mitgetheilten Elasticitätscoefficienten berechnet.

| | |
|---|---|
| 25 | 6498 |
| 26 | 5467 |
| 27 | 6780 |
| 28 | 6626 |
| 29 oder 8 | 6514 |
| 31 | 6296 |
| 32 | 5862 |
| 33 | 5512 |
| 34 | 7001 |
| 35 oder 7 | 7077 |
| 36 | 7260 |
| 37 | 7232 |
| 38 | 7340 |

Die Differenzen gehen bis
einstimmung war von vornherei
Die Werthe in der Tabe
einzelnen Bestandtheile auf d
geben, verdienen um so mehr
je stärkerer Menge diese Best
Gläsern vorkommen; am unsi
stellen sich $As_2O_5$, MgO, CaC
ordnen sich die Bestandtheile i
$B_2O_3$, $P_2O_5$, PbO, $SiO_2$, $K_2O$,

§ 2. Zugf

Bei der Bestimmung der
besonders zu berücksichtigen:
ausgeübte Zugkraft *central* wi

fläche des zu zerreissenden Glaskörpers wenigstens in der Nähe der Zerreissungsstelle fehlerfrei ist.

Auf beide Punkte hat W. Voigt bei seinen in Verbindung mit A. Sella ausgeführten Beobachtungen über die Zerreissungsfestigkeit des Steinsalzes ausführlich hingewiesen [1]) und einen Apparat angegeben, der die centrale Belastung möglichst vollkommen zu erreichen strebt. Der von uns benutzte Apparat war dem erwähnten nachgebildet und auf einem schweren Holzblock montirt. Die Belastung ging mehrfach über 100 kg hinaus und geschah nicht durch zufliessendes Quecksilber, wie bei Voigt, sondern blos durch Gewichte, sodass eine besondere Arretirungsvorrichtung nöthig wurde.

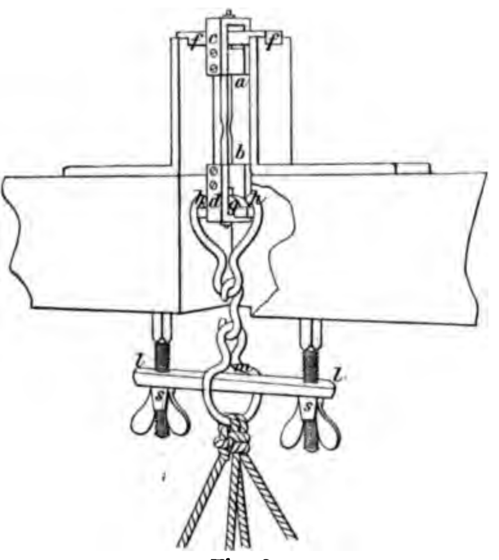


Fig. 3.

Das viereckige Glasstäbchen *a b* (Fig. 3) mit quadratischem Querschnitt von 6 mm Seite wurde mit Siegellack in zwei Messingfassungen eingekittet. Die obere Fassung *c* ruhte mit einer Stahlspitze auf einer Schiene *ff*, die durch zwei Winkelstücke, die an dem Holzblock befestigt waren, getragen wurde. Die untere Fassung *d* trug gleichfalls auf einer Stahlspitze den Bügel *g*; dieser nahm in kleinen Vertiefungen die Spitzen *h h* auf, die mit dem Gehänge verbunden waren. Durch die Schraubenmuttern *s s* konnte mittels des Eisenstabes *l l*, der durch den oben abgeflachten Ring *m* ging, das Gehänge ganz allmählich ausgelöst werden; beim Zerreisen war die Fallhöhe des Gehänges nur etwa 0,5 mm.

---

1) A. Sella u. W. Voigt, Gött. Nachrichten Nr. 14 p. 494. 1892.

Die ersten Versuche über die Zugfestigkeit zeigten an der Rissfläche, dass nur an einem Theil des Querschnittes ein wirkliches Zerreissen stattgefunden hatte, im übrigen dagegen ein Bruch eingetreten war. Die Bruchstelle ist nicht matt oder faserig, wie die Zerreissungsstelle, sondern glatt und glänzend.

Das Glas Nr. 19 der später angegebenen Tabelle V lieferte in dieser Weise folgende Werthe für die Zugfestigkeit.

| Querschnitt $q$ in qmm | Zerreissungsgewicht in kg | Zugfestigkeit $P$ in kg pro qmm |
|---|---|---|
| 22,9 | 102,92 | 4,50 |
| 17,4 | 67,92 | 3,90 |
| 17,95 | 77,92 | 4,34 |
| 13,33 | 52,90 | 3,96 |

Die so erhaltenen Werthe sind um mehr als 50 Proc. zu klein; denn der Mittelwerth der späteren genaueren Versuche gibt für die Zugfestigkeit 6,76 kg pro Quadratmillimeter. Die oben angegebenen Resultate wurden mit Stäbchen erhalten, die, ohne polirt zu sein, in der Mitte dünner geschliffen waren.

Um eine möglichst vollkommene Centrirung der Stäbchen zu erhalten, wurden einige, nachdem sie in die Fassungen eingesetzt und die Spitzen dieser Fassungen durch Doppelspitzen ersetzt waren, sorgfältig auf der Drehbank (während sie in den Fassungen sassen) in der Mitte abgeschliffen und dann polirt. Aber auch diese Vorsichtsmaassregel hatte nicht den gewünschten Erfolg, wie eine Betrachtung der Rissfläche sofort ergab; es zeigte sich an dieser noch ein grosser Theil glänzend. Da eine mangelhafte Centrirung hier ausgeschlossen war, konnte die Ursache nur noch in der Oberfläche der Stäbchen gesucht werden. Es war anzunehmen, dass das Abschleifen senkrecht zur Längsrichtung der Stäbchen kleine Verletzungen in der gleichen Richtung an der Oberfläche zurückliess, die auch durch das spätere Poliren nicht beseitigt waren. Es wurde deshalb in der gleichen Weise, wie dies Voigt hatte ausführen lassen, eine Verjüngung des mittleren Querschnittes dadurch herbeigeführt, dass auf den vier Seitenflächen des Stäbchens mittels eines Cylinders flache Höhlungen eingeschliffen und diese dann in der gleichen Richtung polirt wurden. So erhielt man Rissflächen, die mit Ausnahme eines

sehr kleinen Stückchens, ein faseriges Aussehen hatten, also wirklich durch Zerreisen zu Stande gekommen waren.

Die im Folgenden mitzutheilenden Versuchsresultate enthalten neben der Nummer die chemische Zusammensetzung, die Zugfestigkeit *P* in Kilogramm pro Quadratmillimeter, den Querschnitt *q* des Stäbchens in Quadratmillimetern, endlich die Zeit in Secunden, die das Stäbchen die Gesammtbelastung *P.q* ausgehalten hat, ehe ein Zerreissen eintrat. Diese Zeit wurde in jedem Falle bestimmt, indem man die Belastung höchstens 40 Sec. dauern liess; trat dann noch kein Zerreissen ein, so wurde das Gehänge arretirt, die Belastung um 1 bis 3 kg vergrössert und die Arretirung langsam gelöst. Dies wurde so lange wiederholt, bis ein Zerreissen eintrat.

Tabelle V.

| Fortl. Nr. | Chemische Zusammensetzung | Zerreissungsgewicht *P* kg pro qmm | Querschnitt *q* in qmm | Zeit in Sec. bis zum Zerreissen | Maximal- und Mittelwerth von *P* |
|---|---|---|---|---|---|
| 19 oder 5 | 14 $B_2O_3$ | 6,51 | 11,55 | 30 | 6,95 |
| | 5 $Al_2O_3$ | 6,84 | 16,50 | 6 | |
| | 71 $SiO_2$ | 6,95 | 15,52 | 32 | 6,76 |
| | | 6,82 | 15,68 | 40 | |
| | 10 $Na_2O$ | 6,67 | 15,12 | 0 | |
| 20 | 20 $SiO_2$ | 3,53 | 15,05 | 35 | 3,53 |
| | 80 PbO | 3,47 | 14,44 | 40 | |
| | | 2,90 | 17,26 | 35 | 3,28 |
| | | 3,21 | 17,81 | 28 | |
| 21 | 1 $Na_2O$ | 5,18 | 16,00 | 8 | 6,12 |
| | 3 $K_2O$ | 5,30 | 17,55 | 6 | |
| | 31 $B_2O_3$ | 5,43 | 16,75 | 14 | |
| | 7 $Al_2O_3$ | 5,73 | 17,26 | 12 | |
| | | 6,12 | 18,34 | 13 | 5,66 |
| | 32,75 $SiO_2$ | 5,61 | 18,75 | 0 | |
| | 25 PbO | 5,99 | 18,40 | 0 | |
| | 0,25 $As_2O_5$ | 5,82 | 18,42 | 23 | |
| | | 5,72 | 18,40 | 2 | |
| 22 oder 2 | 8 $Na_2O$ | 5,76 | 15,95 | 5 | 5,76 |
| | 69,1 $B_2O_3$ | 4.58 | 16,40 | 10 | |
| | 18 $Al_2O_3$ | 4,63 | 16,24 | 10 | 4,93 |
| | 0,2 $As_2O_5$ | 4,79 | 15,70 | 3 | |
| | 4,7 BaO | 4,91 | 16,73 | 11 | |

| | | |
|---|---|---|
| | | [illegible] |
| 24 | 0,5 $Na_2O$<br>8 $K_2O$<br>44,2 $SiO_2$<br>47 PbO<br>0,2 $As_2O_5$<br>0,1 $Mn_2O_3$ | 6.07<br>5,95 |
| 25 | 17,0 $Na_2O$<br>70,6 $SiO_2$<br>0,4 $As_2O_5$<br>12,0 ZnO | 7,69<br>7,00<br>8,22<br>7,79<br>8,51 |
| 26 | 7 $K_2O$<br>41 $SiO_2$<br>51,7 PbO<br>0,2 $As_2O_5$<br>0,1 $Mn_2O_3$ | 5,39<br>4,75<br>4,34<br>4,25<br>4,63 |
| 27 | 12 $K_2O$<br>3 $B_2O_3$<br>10 $Al_2O_3$<br>1,5 $As_2O_5$<br>4,0 MgO<br>69,5 $P_2O_5$ | 5,36<br>5,56 |
| 28 | 5 $Na_2O$<br>15 $K_2O$<br>2,7 $B_2O_3$<br>64,6 $SiO_2$<br>0,4 $A_2O_5$<br>10,2 BaO<br>0,1 $Mn_2O_3$<br>2 ZnO | 5,91<br>5,60<br>6,76 |
| 29 oder 8 | [illegible] | [illegible] |

| Fortl. Nr. | Chemische Zusammensetzung | Zerreissungsgewicht $P$ kg pro qmm | Querschnitt $q$ in qmm | Zeit in Sec. bis zum Zerreissen | Maximal- und Mittelwerth von $P$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 30 oder 10 | 33 $K_2O$ | 7,02 | 16,40 | 12 | 7,82 |
| | 58,7 $SiO_2$ | 7,82 | 16,65 | 3 | 7,52 |
| | 0,3 $As_2O_5$ | 7,72 | 15,52 | 13 | |
| | 8 CaO | | | | |
| 31 | 3 $B_2O_3$ | 7,62 | 15,10 | 30 | 7,63 |
| | 8 $Al_2O_3$ | 7,19 | 16,75 | 3 | 7,42 |
| | 1,5 $As_2O_5$ | 7,63 | 16,40 | 2 | |
| | 28 BaO | 7,06 | 14,20 | 18 | |
| | 59,5 $P_2O_5$ | 7,60 | 17,14 | 5 | |
| 32 | 28 $K_2O$ | 8,08 | 14,25 | 2 | 8,32 |
| | 54,8 $SiO_2$ | 8,32 | 14,44 | 17 | 8,09 |
| | 0,2 $As_2O_5$ | 7,87 | 14,63 | 5 | |
| | 17 ZnO | | | | |
| 33 | 3 $K_2O$ | 4,66 | 14,00 | 15 | 5,32 |
| | 29,3 $SiO_2$ | 5,17 | 14,28 | 5 | 4,97 |
| | 67,5 PbO | 5,32 | 11,82 | 15 | |
| | 0,2 $As_2O_5$ | 4,65 | 16,16 | 10 | |
| 34 | 10,3 $Na_2O$ | 7,93 | 14,52 | 10 | 8,16 |
| | 12,0 $B_2O_3$ | 7,66 | 15,68 | 25 | 7,92 |
| | 4,5 $Al_2O_3$ | 8,16 | 14,97 | 10 | |
| | 70,2 $SiO_2$ | | | | |
| | 3,0 MgO | | | | |
| 37 oder 7 | 10,5 $Na_2O$ | 8,35 | 15,60 | 8 | 8,35 |
| | 3,5 $Al_2O_3$ | 7,73 | 14,90 | 0 | 7,46 |
| | 73,8 $SiO_2$ | 6,62 | 15,90 | 14 | |
| | 0,2 $Mn_2O_3$ | 7,16 | 16,08 | 8 | |
| | 5,0 ZnO | | | | |
| | 7,0 CaO | | | | |

Die Werthe für die Zugfestigkeit zeigen bei dem gleichen Glase zuweilen sehr grosse Unterschiede, die bis zu 24 Proc. (vgl. Nr. 26 u. 35) ansteigen; aber auch jene Gläser, welche die kleinsten Unterschiede für die Zugfestigkeit ergeben haben, zeigen doch noch Differenzen von mindestens 5 Proc. (von den Gläsern, bei denen nur zwei Beobachtungen vorliegen, ist hier abgesehen). W. Voigt hat schon die Ursache angegeben, weshalb die Bestimmungen der Zugfestigkeit eine viel geringere Uebereinstimmung ergeben, als sonstige Messungen, z. B. Elasticitätsuntersuchungen. „Bei den Elasticitätsbeobachtungen ist die gemessene Grösse das Product des gesetzmässigen Zu-

senkrecht dazu; zwischen dei
kleiner Glaskeil heraus, desse

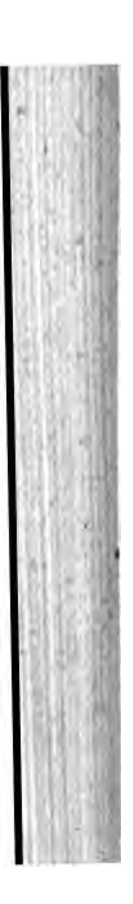




Fig. 4.

dem gleichen Glase die Zu
funden. Nimmt die Fläche de
ein (dies war der Fall bei den
baren Versuchen), so konnte d
Keiles nicht beobachtet werde
glänzenden Flächenstücke nur
bei fast vollkommen gleicher
noch beträchtlich verschiedene

Bei jenen Gläsern, für welche in der Tabelle nur zwei Versuche mitgetheilt sind, waren weniger Stäbchen vorhanden; von diesen haben nur solche brauchbare Resultate geliefert, bei denen die Rissfläche an der verjüngten Stelle eintrat, oder wenn dies nicht der Fall war, eine solche Structur zeigte, dass man auf ein stattgehabtes Zerreissen schliessen konnte. War aber die Rissfläche glatt (man kann dann, wie erwähnt, von einem eigentlichen Zerreissen nicht sprechen), so wurde der Versuch als misslungen betrachtet.

Da jeder Fehler an der Oberfläche des Materials und in der Centrirung des Stäbchens einen zu kleinen Werth für die Zerreissungsfestigkeit liefert, so kommen die Maximalwerthe wahrscheinlich den wahren Werthen näher, als die Mittelwerthe; deshalb sind die ersteren der späteren Berechnung zu Grunde gelegt.

---

Um für die Abhängigkeit der Zugfestigkeit von der chemischen Zusammensetzung einen Anhalt zu gewinnen, wurde dieselbe durch die Formel

$$P = a_1 y_1 + a_2 y_2 + a_3 y_3 + \dots$$

darzustellen versucht. Es bedeuten hier $a_1$, $a_2$ ... die Gewichtsmengen der einzelnen Bestandtheile; $y_1$, $y_2$ ... werden aus den beobachteten Werthen von $P$ ermittelt. Man erhielt so folgende Grössen:

Tabelle VI.

| | |
|---|---|
| $Na_2O$ = 0,02 | $As_2O_5$ = 0,03 |
| $K_2O$ = 0,01 | $BaO$ = 0,05 |
| $B_2O_3$ = 0,065 | $ZnO$ = 0,15 |
| $Al_2O_3$ = 0,05 | $MgO$ = 0,01 |
| $SiO_2$ = 0,09 | $P_2O_5$ = 0,075 |
| $PbO$ = 0,025 | $CaO$[1] = 0,20 |

Mit diesen Grössen erhält man:

---

1) Für $Mn_2O_3$, das im Maximum nur in 0,2 Proc. in den Gläsern vorkommt, ist kein Werth berechnet; die geringe Menge dieses Bestandtheiles ist mit jenem zusammengefasst, der in dem betreffenden Glase vorherrschend ist.

Tabelle VII.

| Nr. | Zugfestigkeit in kg pro qmm | | Differenz |
|---|---|---|---|
| | beob. | ber. | beob.-ber. in Proc. |
| 19 oder 5 | 6,95 | 7,75 | − 11 |
| 20 | 3,53 | 3,80 | − 8 |
| 21 | 6,12 | 5,98 | + 2 |
| 22 oder 2 | 5,76 | 5,79 | − 1 |
| 23 | 7,52 | 7,33 | + 3 |
| 24 | 6,07 | 5,27 | + 13 |
| 25 | 8,51 | 8,53 | ± 0 |
| 26 | 5,39 | 5,16 | + 4 |
| 27 | 5,56 | 6,21 | − 12 |
| 28 | 6,76 | 7,06 | − 5 |
| 29 oder 8 | 6,79 | 7,38 | − 9 |
| 30 oder 10 | 7,82 | 7,24 | + 7 |
| 31 | 7,63 | 6,50 | + 15 |
| 32 | 8,32 | 7,78 | − 6 |
| 33 | 5,32 | 4,37 | + 18 |
| 34 | 8,16 | 7,56 | + 7 |
| 35 oder 7 | 8,35 | 9,19 | − 10 |

Die Differenzen zwischen den berechneten und beobachteten Werthen gehen bis zu 18 Proc., im Mittel beträgt diese Differenz 7,7 Proc. Eine grössere Uebereinstimmung konnte nach dem Obigen nicht erwartet werden.

Von den Werthen in der Tabelle VI, die den Einfluss der einzelnen Bestandtheile auf die Zugfestigkeit darstellen, enthalten diejenigen für $As_2O_5$, MgO, CaO eine grosse Unsicherheit, da diese Bestandtheile nur in geringer Menge vorkommen. Sieht man von diesen Werthen ab, so ordnen sich die Bestandtheile in folgender Reihenfolge:

ZnO, $SiO_2$, $P_2O_5$, $B_2O_3$, BaO, $Al_2O_3$, PbO, $Na_2O$, $K_2O$, sodass ZnO den günstigsten Einfluss, $K_2O$ den ungünstigsten Einfluss auf die Zugfestigkeit ausübt.

§ 3. Druckfestigkeit.

Die Bestimmung der Druckfestigkeit wurde mit einer hydraulischen Presse, die mit Oel gefüllt war, ausgeführt. Die Presse gestattete Drucke bis zu 10000 kg anzuwenden und besass ein Manometer, welcher 100 kg ablesen liess.[1]) Dieses

1) Das Manometer gab den Druck in Atmosphären an; die obigen Angaben beziehen sich auf den Druck in Kilogramm, die der Druckkörper in den einzelnen Fällen auszuhalten hat.

Manometer wurde durch ein solches mit kleineren Intervallen ersetzt, sodass die Theilung 50 kg angab; dasselbe reichte bis 7500 kg.

Die Einrichtung der Presse erlaubte durch Eindrehen einer mit der Presse verbundenen Schraube den Druck ganz allmählich zu steigern. Es zeigte sich zunächst, dass zur Hebung des Druckcylinders (zur Ueberwindung der Reibung etc.) ein Druck von 150 kg nöthig war, wenn die Presse nicht belastet wurde. Dann wurde durch eine doppelte Hebelvorrichtung mit einer Uebertragung von 1 zu 15 der Druckcylinder belastet und gleichzeitig das Manometer abgelesen, während die Schraube langsam eingedreht wurde. Die Beobachtungen waren folgende:

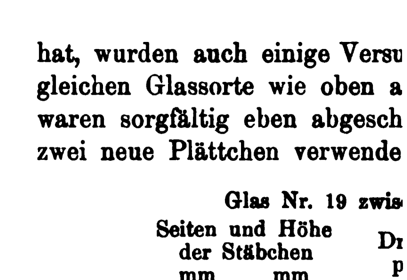
| Belastung des Druckcylinders in kg | Angabe des Manometers in kg | Belastung — Angabe |
|---|---|---|
| 0 | 150 | – 150 |
| 1677 | 1900 | – 223 |
| 3177 | 3550 | – 373 |
| 4677 | 5150 | – 473 |
| 6177 | 6700 | – 523 |

Aus diesen Beobachtungen wurde eine Correctionstabelle berechnet, indem man zunächst von den Angaben des Manometers die Grösse 150 abzog und dann in den einzelnen Beobachtungsintervallen linear interpolirte.

Die ersten Versuche wurden mit einer verhältnissmässig weichen Unterlage ausgeführt, indem die Glasstückchen, die Würfel von etwa 6 mm Seite darstellten, zwischen zwei ebene Zinnplättchen gelegt und dem Druck der Presse ausgesetzt wurden. Im Folgenden sind drei Versuche dieser Art angegeben.

Glas Nr. 19 zwischen Zinnplättchen.

| Seiten der Stäbchen mm | Höhe der Stäbchen mm | Druck in kg pro qmm | Mittel |
|---|---|---|---|
| 6,16 / 6,16 | 6,40 | 41,6 | |
| 6,23 / 6,20 | 6,39 | 39,6 | 39,2 kg |
| 6,16 / 6,15 | 6,40 | 36,4 | |



hat, wurden auch einige Versu
gleichen Glassorte wie oben a
waren sorgfältig eben abgesch
zwei neue Plättchen verwende

**Glas Nr. 19 zwis**

| Seiten und Höhe der Stäbchen mm | mm | Dr p |
|---|---|---|
| 6,15 / 6,20 | 6,35 | |
| 6,18 / 6,18 | 6,39 | |
| 6,16 / 6,19 | 6,43 | |
| 6,14 / 6,10 | 6,34 | |

Diese Versuche ergeben k
die obigen mit den Zinnplätt
zeigten nach dem Versuch, zw
platten, die kleinen Erhebunge

---

Aus den obigen Versuche
weiche Unterlage, die in etwa
eindringt, nicht anzuwenden ist,
reissen des spröden Glases be
halb *harte* Stahlplatten von q

oft neu abgeschliffen werden, um nicht zu kleine Werthe für die Druckfestigkeit zu erhalten. In der folgenden Zusammenstellung sind einige Beobachtungen mit dem Glase Nr. 19 angegeben, welche den Einfluss geringer Verletzungen der Oberfläche der Stahlplatten deutlich zeigen.

### Tabelle VIII.

**Glas Nr. 19 zwischen Stahlplatten.**

| Nr. des Versuches | Seiten d. Glaswürfel senkrecht zur Druckrichtung | | Druck in kg pro qmm | Bemerkungen |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 4,35 mm | 4,41 mm | 112,7 | |
| 2 | 4,47 „ | 4,30 „ | 110,2 | |
| 3 | 4,32 „ | 4,30 „ | 96,7 | |
| 4 | 4,37 „ | 4,44 „ | 86,4 | |
| 5 | 4,26 „ | 4,26 „ | 109,4 | Die Platten neu abgeschliffen |
| 6 | 4,35 „ | 4,44 „ | 121,1 | |
| 7 | 4,60 „ | 4,65 „ | 77,1 | |
| 8 | 4,42 „ | 4,37 „ | 123,0 | Die Platten neu abgeschliffen |

Die Versuche Nr. 3, 4 und 7 der obigen Tabelle beweisen, dass, wenn die das Glas berührenden Flächen nicht vollkommen eben sind, zu kleine Werthe für die Druckfestigkeit sich ergeben. Es wurden deshalb diese Werthe nicht berücksichtigt, das Mittel der übrigen (Nr. 1, 2, 5, 6, 8) ist 115,3 kg.

In der folgenden Tabelle sind die Resultate für die verschiedenen Gläser zusammengestellt.

### Tabelle IX.

| Nr. des Glases | Seitenlänge der Stäbchen in mm | | Druckfestigkeit kg pro qmm | Mittel | Nr. des Glases | Seitenlänge der Stäbchen in mm | | Druckfestigkeit kg pro qmm | Mittel |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 19 oder 5 | 6,15 | 6,21 | 125,0 | 126,4 | 21 | 6,07 | 6,07 | 113,0 | 105,7 |
| | 6,12 | 6,15 | 125,5 | | | 6,07 | 6,08 | 98,8 | |
| | 6,10 | 6,04 | 120,6 | | | 6,32 | 6,30 | 112,7 | |
| | 6,10 | 6,06 | 134,3 | | | 5,98 | 5,95 | 98,5 | |
| 20 | 5,95 | 6,10 | 51,7 | 60,6 | 22 oder 2 | 6,10 | 6,10 | 79,4 | 81,2 |
| | 5,97 | 5,94 | 61,0 | | | 6,12 | 6,19 | 75,7 | |
| | 5,95 | 6,00 | 63,0 | | | 6,27 | 6,12 | 82,8 | |
| | 5,95 | 6,00 | 66,7 | | | 6,25 | 6,25 | 72,8 | |
| | | | | | | 6,04 | 6,00 | 95,4 | |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| | [illegible] | [illegible] | [illegible] | |
| | 6,06 | 6,05 | 78,4 | |
| 24 | 6,07 | 6,10 | 74,4 | 77,5 |
| | 6,07 | 6,06 | 88,1 | |
| | 6,11 | 6,11 | 66,2 | |
| | 6,32 | 6,22 | 80,8 | |
| | 6,17 | 6,15 | 77,9 | |
| 25 | 6,10 | 6,09 | 90,6 | 97,8 |
| | 6 06 | 6,06 | 100,5 | |
| | 5,99 | 5,97 | 101,9 | |
| | 6,08 | 6,05 | 98,4 | |
| 26 | 5,87 | 5,91 | 87,1 | 84,3 |
| | 5,87 | 5,87 | 87,8 | |
| | 6,05 | 6,02 | 76,3 | |
| | 5,95 | 5.92 | 86,5 | |
| 27 | 5,97 | 5,96 | 76,9 | 71,7 |
| | 6,12 | 5,93 | 70,7 | |
| | 6,06 | 6,05 | 66,7 | |
| | 6,09 | 6,10 | 72,5 | |
| 28 | 5,84 | 5,82 | 92,2 | 91,6 |
| | 6,17 | 6,22 | 103,5 | |
| | 6,33 | 6,34 | 79,1 | |
| 29 oder 8 | 6,03 | 5,97 | 94,7 | 99,0 |
| | 6,04 | 6,12 | 90,4 | |
| | 6,15 | 6,22 | 89,7 | |
| | 6,10 | 6,10 | 121,9 | |
| | 6,07 | 6,13 | 98,4 | |

| Substanz | Seitenlänge der Stäbchen in mm | | Druckfestigkeit kg pro qmm | Mittel | Nr. des Glases | Seitenlänge der Stäbchen in mm | | Druckfestigkeit kg pro qmm | Mittel |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Bergkrystall Druckrichtung ǁ Axe | 4,30 | 4,15 | 185,9 | 181,6 | Bergkrystall Druckrichtung ⊥ Axe | 4,16 | 4,15 | 163,5 | 160,0 |
| | 3,95 | 4,12 | 184,3 | | | 4,15 | 4,15 | 165,2 | |
| | 3,97 | 3,95 | 171,6 | | | 4,27 | 4,13 | 163,8 | |
| | 3,87 | 3,83 | 184,5 | | | 4,13 | 4,20 | 147,5 | |

Das Glas Nr. 19 ist in zwei Dimensionen untersucht; der Mittelwerth der Druckfestigkeit für den grösseren Querschnitt von etwa 37 qmm ist 126,4 kg, für den kleineren Querschnitt von etwa 18 qmm nach Tabelle VIII, wie schon angegeben, 115,3 kg. Es scheint hiernach, dass die Druckfestigkeit bei grösserem Querschnitt grösser ausfällt, wenn auch der Unterschied nicht bedeutend ist. Bei den übrigen Gläsern war der Querschnitt annähernd der gleiche, sodass die Vergleichbarkeit der Resultate gewahrt bleibt.

Eine Durchsicht der Tabelle lässt erkennen, dass oft sehr bedeutende Unterschiede bei dem gleichen Glase auftreten; dieselben sind durchschnittlich noch grösser als bei der Zugfestigkeit.

Am Schluss der Tabelle ist die Druckfestigkeit einiger weiterer Körper angegeben, um sowohl eine Vergleichung mit den untersuchten Gläsern als auch mit früheren Beobachtungen zu erhalten. Es ergab sich:

| | Druckfestigkeit in kg pro qmm. | |
|---|---|---|
| Schwarzer belgischer Marmor . . . | 25,4 | Nach Tabelle IX |
| Weisser italienischer Marmor . . . | 7,1 | Nach Tabelle IX |
| Sächsischer Granit . . . . . . | 19,1 | Nach Tabelle IX |
| Harter Marmor[1]) . . . . . . . | 10,4 | |
| Granit[1]) . . . . . . . . . . . | 17,3 | |

Eine Untersuchung von Gusseisen zeigte einen Maximaldruck von 94,1 kg pro Quadratmillimeter; dasselbe zersprang nicht, sondern wurde breit gedrückt, ohne dass der Druck weiter stieg. Nach Hodgkinson[2]) liegt die Druckfestigkeit

---

1) Navier, Mecanique appliquée. 1. (5) Paris 1820.

2) Hodgkinson, Brit. Assoc. Report. 1833 u. 1837.

| | | $a$ |
|---|---|---|
| 19 oder 5 | 120,8 | 17,9 |
| 20 | 60,6 | 18,5 |
| 21 | 105,7 | 18,7 |
| 22 oder 2 | 81,2 | 16,5 |
| 23 | 84,0 | 11,6 |
| 24 | 77,5 | 12,9 |
| 25 | 97,8 | 12,5 |
| 26 | 84,3 | 18,1 |
| 27 | 71,7 | 18,1 |
| 28 | 91,6 | 15,0 |
| 29 | 99,0 | 15,4 |
| 30 oder 10 | 68,3 | 9,1 |
| 31 | 74,6 | 10,1 |
| 32 | 78,9 | 9,1 |
| 33 | 67,3 | 13,5 |
| 34 | 99,3 | 12,5 |
| 35 oder 7 | 112,9 | 15,1 |
| **Bergkrystall. Druck- und Zugrichtung ‖ Axe** | 181,6 | 11,1 [1]) |
| ⊥ Axe | 160,0 | 12,8 [1]) |

Der Bergkrystall hat eine
der sämmtlichen Gläser bedeute
suchung dieses Körpers wurden
die Stahlplatten neu abgeschliffe
die Einwirkung des Krystalles a

1) Die Versuche wurden ...

dass nach den früheren Erfahrungen ein zweiter Versuch mit den gleichen Platten nicht rathsam erschien.

In der Tabelle X ist neben einer übersichtlichen Darstellung der Druckfestigkeit auch das Verhältniss der Druckfestigkeit zur Zugfestigkeit angegeben. Dieses Verhältniss ist in doppelter Weise berechnet: unter *a* steht der Quotient, den man erhält, wenn für die Zugfestigkeit der Mittelwerth der Beobachtungen eingeführt wird, unter *b* jener, der dem Maximalwerth für die Zugfestigkeit entspricht.

Das Verhältniss der Druck- zur Zugfestigkeit liegt nach obigen Versuchen bei den verschiedenen Gläsern zwischen 18,7 und 9,1. Dass dieses Verhältniss so starke Unterschiede zeigt, kann nicht überraschen, wenn man bedenkt, wie verschiedenartig die Zusammensetzung der Gläser ist.

Aus den in der Einleitung angegebenen Werthen, die v. Kowalski für die Druck- und Zugfestigkeit des von ihm untersuchten Glases erhalten hat, folgt für das Verhältniss beider 4,3. Während die Zugfestigkeit mit 8,767 kg. pro Quadratmillimeter im Vergleich mit den hier untersuchten Gläsern einen hohen Werth darstellt, liegt die Druckfestigkeit mit 37,7 kg weit unterhalb des kleinsten der oben mitgetheilten Grössen. Die bereits erwähnte Thatsache, dass v. Kowalski bei der Untersuchung der Druckfestigkeit die Glasstäbchen zwischen zwei Kupferplatten stellte, ist wohl nicht ausreichend, um die Kleinheit der Werthe zu erklären; vielmehr scheint v. Kowalski bei seinen Versuchen den Druck nur so weit gesteigert zu haben, bis der erste Bruch des Stäbchens parallel der Druckrichtung eintrat und diesen Druck (berechnet pro Flächeneinheit) als Druckfestigkeit zu betrachten. Die so bestimmte Druckfestigkeit stellt dann eine ganz andere Grösse dar, als die schon ermittelte, bei der der Druck so weit gesteigert wurde, bis eine Zerstäubung der ganzen Glasmasse erfolgte, was mit einem Ruck unter starker Detonation eintrat.[1]) Das erste Anzeichen einer Verletzung konnte zuweilen schon bei kleinen Drucken gehört werden, in anderen Fällen trat dasselbe aber bei dem gleichen Glase viel später ein.

1) Gleichzeitig konnte man bei Ausführung des Versuches im Dunkeln einen deutlichen Lichtschein der zerstäubenden Glasmasse wahrnehmen.

In der Tabelle X sind in der vorletzten Verticalspalte die Druckfestigkeiten nach der Formel

$$D = a_1 z_1 + a_2 z_2 + \dots$$

berechnet, in der $a_1, a_2, \dots$ die procentischen Gewichtsmengen der einzelnen Bestandtheile in den Gläsern darstellen, und $z_1, z_2 \dots$ aus den Beobahtungen ermittelt sind. Für diese Grössen wurden folgende Werthe benutzt:

Tabelle XI.

| | |
|---|---|
| $Na_2O$ = 0,6 | $BaO$ = 0,62 |
| $K_2O$ = 0,05 | $ZnO$ = 0,6 |
| $B_2O_3$ = 0,9 | $MgO$ = 1,1 |
| $Al_2O_3$ = 1,0 | $P_2O_5$ = 0,76 |
| $SiO_2$ = 1,23 | $CaO$ = 0,2 |
| $PbO$ = 0,48 | |

Die letzte Verticalspalte der Tabelle X gibt die Differenz zwischen den beobachteten und berechneten Werthen in Procenten der ersteren an. Diese Differenzen erreichen im Maximum den Betrag von 17 Proc.; der Mittelwerth ist 6,5 Proc. Die Rechnung wurde ebenso wie die entsprechenden bei der Untersuchung der Elasticitätscoefficienten und Zugfestigkeiten durchgeführt, um den Einfluss der einzelnen Bestandtheile auf die ermittelte Eigenschaft der untersuchten Gläser wenigstens annähernd darzustellen.

---

Die kurz zusammengefassten Resultate der vorliegenden Arbeit sind folgende:

1. Die Elasticitätscoefficienten, die Zug- und Druckfestigkeit sind für 18 verschiedene Gläser experimentell bestimmt.

2. Die Werthe für die Elasticitätscoefficienten liegen zwischen den Grenzen 4699 und 7592 kg pro Quadratmillimeter; für die Zugfestigkeit zwischen 3,5 und 8,5 kg pro Quadratmillimeter; für die Druckfestigkeit zwischen 60,6 und 120,8 kg pro Quadratmillimeter.

3. Die Unsicherheit für die Bestimmung der Elasticitätscoefficienten beträgt 0,4 Proc.; für die Zug- und Druckfestigkeit durchschnittlich 10 Proc.

4. Die erlangten Resultate lassen sich durch Formeln in ihrer Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung darstellen; die Elasticitätscoefficienten mit einer durchschnittlichen

Uebereinstimmung von 3 Proc., die Zug- und Druckfestigkeit mit einer solchen von 8 Proc.

5. Ist für ein Glas die chemische Zusammensetzung bekannt und weicht dieselbe nicht in extremer Weise von den bisher untersuchten Gläsern ab, so lässt sich der Elasticitätscoefficient, die Zug- und Druckfestigkeit mit einer Genauigkeit berechnen, die unter 4. angegeben ist.

Jena, December 1893.

---

## 6. *Ueber thermische Widerstandscoefficienten verschiedener Gläser in ihrer Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung*[1]*; von A. Winkelmann u. O. Schott.*

---

Der vorliegende Aufsatz beschäftigt sich mit der Frage, von welchen Eigenschaften eines Glases seine Widerstandskraft gegen plötzliche Temperaturänderungen bedingt ist. Im Zusammenhange hiermit ist eine später zu definirende Grösse kurz als „thermischer Widerstandscoefficient“ bezeichnet.

Es ist eine bekannte Erfahrung, dass verschiedene Gläser ein sehr verschiedenes Verhalten in der genannten Beziehung zeigen. Während einige Gläser, wenn sie hoch erwärmt sind, schon durch einen schwachen kalten Luftzug in Gefahr gerathen, können andere viel stärkeren plötzlichen Abkühlungen ausgesetzt werden, ohne dass ein Zerspringen zu befürchten wäre.

Hat vorher spannungsfreies Glas nicht an allen Stellen seiner Oberfläche und seines Innern die gleiche Temperatur, so treten Spannungen auf, welche, wenn sie ein gewisses Maass überschreiten, eine Zertrümmerung des Glases zur Folge haben. Diese Spannungen sind sowohl Druck- als auch Zugspannungen: für die vorliegende Frage kommen aber nur die letzteren in Betracht. Denn da die Druckfestigkeit der Gläser immer beträchtlich grösser als die Zugfestigkeit ist, so wird der zulässige Grenzwerth für die letztere früher erreicht und bedingt schon ein Zerreissen, wenn der thatsächlich vorhandene Druck noch weit von dem zulässigen Maximalwerth entfernt ist. Es wird daher ein Glas eine plötzliche Temperaturveränderung an seiner Oberfläche nicht aushalten, wenn durch diese Aenderung infolge der thermischen Ausdehnung eine Zugspannung (bezogen auf die Querschnittseinheit) veranlasst wird, die die Zugfestigkeit erreicht.

1) Im Auszuge in der Sitzung d. med.-naturwissensch. Gesellschaft in Jena am 15. Dec. 1893 mitgetheilt.

Um diesen Zusammenhang näher festzustellen, werde für das betrachtete Glas mit

$P$ die Zugfestigkeit,
$E$ der Elasticitätscoefficient,
$\alpha$ der thermische Ausdehnungscoefficient,
$\varkappa$ die Wärmeleitungsfähigkeit,
$c$ die specifische Wärme,
$s$ das specifische Gewicht bezeichnet.

§ 1.

Die zu lösende Aufgabe wird je nach den Grenzbedingungen, die von der Gestalt des betrachteten Glaskörpers abhängen, verschiedene Resultate liefern. Wir wollen uns hier mit einem einfachen Fall begnügen, nämlich voraussetzen, dass das betrachtete Glas den halben unendlichen Raum ausfülle, seiner ganzen Ausdehnung nach die Temperatur $0^{\circ}$ habe und seine ebene Begrenzungsfläche plötzlich zur Zeit Null auf die Temperatur $\vartheta_0$ (wo $\vartheta_0$ negativ ist) abgekühlt und auf dieser Temperatur erhalten werde.

Von der oberen Begrenzungsfläche pflanzt sich die Abkühlung allmählich nach dem Innern fort und erzeugt hierdurch Zug- und Druckspannungen. Bezeichnet man die Dilationsdifferenz, welche die äusserste Schicht gegenüber einer zweiten Schicht, die in dem kleinen Abstande $x$ sich befindet, in einem bestimmten Moment $t$ blos infolge der Temperaturdifferenz haben würde, mit $\lambda$, so ist

$$(1) \qquad \lambda = A \cdot \frac{p}{E},$$

wenn $A$ eine Constante und $p$ die Zugspannung in der äusseren Schicht, bezogen auf die Einheit des Querschnittes, bedeutet, und wenn ferner angenommen wird, dass die Differenz $\lambda$ durch die elastische Wirkung der zweiten und folgenden Schichten ausgeglichen wird. — Im ersten Moment, wenn die äusserste Schicht schon die Temperatur $\vartheta_0$ erreicht hat, haben die etwas weiter liegenden Schichten noch fast keine Aenderung ihrer ursprünglichen Temperatur erfahren; je kleiner die Zeit $t$ gewählt wird, um so mehr wird die Gleichung (1) der Wahrheit nahe kommen.

Die Dilatationsdifferenz $\lambda$, welche die Temperaturdifferenz

Die Temperaturdifferenz ($\vartheta$ ·

$$\frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^\infty$$

(3) $$\vartheta - \vartheta_0 = \frac{-2}{\sqrt{\pi}}$$

Für kleine Werthe des Argu

ist der Werth des Integrals, n
dem Argument selbst proporti

Für kleine Argumente ist

$$\vartheta - \vartheta_0 = -$$

wo $A''$ eine neue Constante d

Setzt man diesen Wert
Verbindung mit (1):

$$p = - \frac{A'.A''}{}\cdot$$

Nimmt man für verschiedene Gläser die gleichen Werthe für $t$ und $x$, so ist

$$\frac{A' . A''}{A} \cdot \frac{x}{2\sqrt{t}}$$

von der Natur des Glases unabhängig und kann durch eine Constante $B$ ersetzt werden; daher

$$p = \frac{B . E . \alpha . \sqrt{s . c}}{\sqrt{\varkappa}} \cdot (-\vartheta_0) \, .$$

Sobald der Werth $p$, oder die Spannung in der äussersten Schicht, gleich oder grösser als die Zugfestigkeit $P$ wird, tritt eine Zertrümmerung des Glases ein; es muss daher $P/p$ grösser als 1 bleiben, damit keine Zertrümmerung eintrete. Setzt man die plötzlich herbeigeführte Temperaturdifferenz $(-\vartheta_0)$ gleich 1, so wird $P/p$

(4) $$\frac{P}{p'} = \frac{1}{B} \cdot \frac{P . \sqrt{\varkappa}}{E . \alpha . \sqrt{s . c}} = \frac{1}{B} F \, .$$

Diese Grösse $F$ möge als „thermischer Widerstandscoefficient“ bezeichnet werden. *Je grösser $F$ ist, um so grössere Temperaturdifferenzen werden ertragen, ehe das Glas springt.*

Da bei plötzlichen Temperaturdifferenzen der Bruch des Glases, wenn er überhaupt eintritt, fast momentan erfolgt, so ist das $t$, soweit es hier in Betracht kommt, immer sehr klein. In dieser kleinen Zeit ist der Voraussetzung nach die äusserste Schicht des Glases auf die niedrige Temperatur $\vartheta_0$ gebracht und erhalten; diese Schicht hat aber gegenüber der nächstfolgenden nach Verlauf der Zeit $t$ noch eine bedeutende Temperaturdifferenz. Es ist daher wahrscheinlich, dass sich die maassgebenden Erscheinungen beim Bruch im wesentlichen in der äusseren Begrenzungsfläche und in der dieser Fläche allernächsten Schicht abspielen und dass es deshalb richtig ist, wenn die oben ausgeführte Bestimmung für *kleine* Argumente in die Rechnung eingeführt ist. Die Voraussetzung aber, dass die Zeit $t$ unabhängig von der Natur des Glases ist, wird vermuthlich nur annähernd zutreffen.

Die vorliegende Betrachtung gilt unter den gemachten Voraussetzungen speciell für den Fall, dass das Glas eine plötzliche *Abkühlung* an seiner Oberfläche erfährt. Es bildet

sich dann an der Oberfläche eine *Zug*spannung aus, die mit wachsender Zeit abnimmt.[1])

Wird umgekehrt ein Glas an seiner Oberfläche plötzlich erwärmt, so tritt an der Oberfläche eine *Druck*spannung ein, die Zugspannungen im Innern des Glases zur Folge hat. Die letzteren übertragen sich auf grössere Querschnitte und werden deshalb leichter ausgehalten. Daraus folgt, dass ein Glas unter sonst gleichen Umständen viel besser plötzliche Erwärmungen, als plötzliche Abkühlungen erträgt.

§ 2.

Der Ausdruck $F$ für den thermischen Widerstandscoefficienten gilt unter den beschränkenden Voraussetzungen, die in der Einleitung angegeben sind. Diese Voraussetzungen sind einerseits nur als Annäherungen an den wirklichen Vorgang zu betrachten und können andererseits nicht vollständig realisirt werden. Berechnet man für zwei verschiedene Gläser durch Einführung der entsprechenden Zahlenwerthe den Ausdruck $F$, so soll der Quotient der beiden Werthe von $F$ gleich dem Quotienten der Temperaturdifferenzen sein, die die beiden Gläser noch gerade auszuhalten vermögen, vorausgesetzt, dass die Grenzbedingungen (also speciell die Form und die Dimensionen der Gläser) keinen Einfluss auf diesen Quotienten ausüben.

Die Grösse $F$ hängt von 6 verschiedenen Eigenschaften des Glases ab. Diese Eigenschaften sind bereits für eine Reihe von Gläsern bestimmt, ohne dass aber bei jeder Untersuchung immer die gleichen Gläser zur Anwendung kamen. Es ist deshalb zur Berechnung von $F$ nothwendig, entweder für die gleichen Glasarten die verschiedenen Eigenschaften von neuem experimentell zu ermitteln oder aus den schon bestimmten Werthen die verlangten Grössen durch Rechnung zu finden.

1) Hat der Körper nicht die angenommene einfache Begrenzung, so ist die Annahme, dass nur die äussersten Schichten sich an dem Vorgang betheiligen, nicht mehr zulässig; das Resultat setzt sich vielmehr aus der Wirkung sämmtlicher Schichten zusammen und wird hierdurch viel complicirter. Vgl. F. E. Neumann, „Die Gesetze der Doppelbrechung des Lichtes in comprimirten oder ungleichförmig erwärmten unkrystallinischen Körpern“. Abh. der Berl. Akademie von 1841.

Die *Zugfestigkeit P* und der *Elasticitätscoefficient E* sind für die in Betracht kommenden Gläser experimentell bestimmt.[1])

Der *thermische Ausdehnungscoefficient* $\alpha$ ist für eine grosse Anzahl verschiedener Gläser schon durch einen[2]) von uns mitgetheilt. Es wird in § 3 gezeigt, dass sich $\alpha$ aus der chemischen Zusammensetzung mit einer gewissen Annäherung berechnen lässt.

Die *thermische Leitungsfähigkeit* $\varkappa$ ist durch Hrn. Paalhorn[3]) für mehrere Gläser bestimmt; gleichzeitig hat Paalhorn eine Formel angegeben, durch die sich $\varkappa$ berechnen lässt, wenn die chemische Zusammensetzung bekannt ist. (§ 4.)

Die *specifische Wärme c* ist in einer früheren Arbeit[4]) bestimmt und lässt sich für Gläser bekannter Zusammensetzung berechnen.

Das *specifische Gewicht s* wird für die einzelnen Gläser experimentell ermittelt; es wird in § 5 gezeigt, dass sich auch diese Grösse aus der chemischen Zusammensetzung berechnen lässt.

### § 3. Der thermische Ausdehnungscoefficient.

In einer früheren Arbeit[2]) ist für eine grössere Anzahl von Gläsern der kubische Ausdehnungscoefficient angegeben. Bei Besprechung dieser Resultate wurde schon darauf hingewiesen, dass einige Bestandtheile die Ausdehnung des Glases in einem bestimmten Sinne stark beeinflussen: die Alkalien ($Na_2O$ und $K_2O$) vergrössern, die Borsäure vermindert den Ausdehnungscoefficienten. Um eine genauere Einsicht in den Einfluss der verschiedenen Bestandtheile zu erhalten, wurde versucht, den Ausdehnungscoefficienten als Function der chemischen Zusammensetzung darzustellen.

Besteht das Glas aus den Bestandtheilen 1, 2, 3 . . ., die in den Gewichtsmengen $a_1$, $a_2$, $a_3$ . . . in dem Glase vorhanden sind — es ist $a_1 + a_2 + a_3 + \ldots = 100$ —, so

1) Vgl. die vorhergehende Arbeit in diesen Annalen.

2) O. Schott, „Ueber die Ausdehnung von Gläsern und über Verbundglas". Vortrag im Verein zur Beförderung des Gewerbefleisses zu Berlin, 4. April 1892.

3) Paalhorn. Demnächst erscheinende Dissertation.

4) Winkelmann, Wied. Ann. **49.** p. 401. 1893.

**wurde der kubische Ausdehnungscoefficient $3\alpha$ durch die Gleichung**

$$3\alpha = a_1 x_1 + a_2 x_2 + a_3 x_3 + \dots \qquad (5)$$

**dargestellt. Die Grössen $x_1$, $x_2$ . . . wurden aus den Werthen $3\alpha$ ermittelt; es ergab sich:**

Tabelle I.

| | $x \cdot 10^7$ | | $x \cdot 10^7$ |
|---|---|---|---|
| $Na_2O$ = | 10,0 | $As_2O_5$ = | 2,0 |
| $K_2O$ = | 8,5 | $Li_2O$ = | 2,0 |
| $CaO$ = | 5,0 | $P_2O_5$ = | 2,0 |
| $Al_2O_3$ = | 5,0 | $ZnO$ = | 1,8 |
| $BaO$ = | 3,0 | $SiO_2$ = | 0,8 |
| $PbO$ = | 3,0 | $MgO$ = | 0,1 |
| | | $B_2O_3$ = | 0,1 |

**In der folgenden Tabelle ist die chemische Zusammensetzung der Gläser, der beobachtete und der nach Gleichung (5) berechnete Ausdehnungscoefficient, sowie die Differenz beider, in Procenten des beobachteten Werthes ausgedrückt, angegeben.**

**Die Gläser sind nach der Grösse der Ausdehnungscoefficienten geordnet.**

**Die Differenz der beobachteten und berechneten Werthe** steigt zweimal bis zu 11 Proc., erreicht einmal die Höhe von 10 Proc. und bleibt im übrigen kleiner als 10 Proc.; im Durchschnitt beträgt die Differenz 4,7 Proc.

Die Tabelle I zeigt in Uebereinstimmung mit der früheren Darstellung, dass die Alkalien grosse Ausdehnungscoefficienten bewirken: die Werthe 10,0 und 8,5 für $Na_2O$ und $K_2O$ überragen die Werthe für die anderen Bestandtheile beträchtlich. Da die Bestandtheile $As_2O_5$, $LiO_2$ und $MgO$ nur in geringer Menge resp. nur selten in den untersuchten Gläsern vorkommen, sind die für diese Materialien in der Tabelle I angegebenen Werthe mit einer grossen Unsicherheit behaftet. Sieht man daher hiervon ab, so hat $B_2O_3$ den kleinsten Werth 0,1 und bewirkt, wie gleichfalls schon die frühere Darstellung zeigte, dass der Ausdehnungscoefficient klein wird. Da der Werth für Phosphorsäure mehr als doppelt so gross ist, als jener für Kieselsäure, so haben unter sonst gleichen Umständen die Phosphatgläser einen grösseren Ausdehnungscoefficienten, als die Silicatgläser.

## Tabelle II.

| Fortlaufende Nr. | $SiO_2$ | $B_2O_3$ | ZnO | PbO | MgO | $Al_2O_3$ | $As_2O_5$ | BaO | $Na_2O$ | $K_2O$ | CaO | $P_2O_5$ | Kub. Ausdehnungscoeff. $10^7 = 3\,\alpha \cdot 10^7$ | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | | | | | | | | beob. | ber. | beob. — ber. in Proc. |
| 39 | — | 41 | 59 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 110 | 110 | ± 0 |
| 40 = 37 | 51,3 | 14 | 5 | — | — | 4,5 | 0,2 | 25 | — | — | — | — | 137 | 149 | − 9 |
| 41 = 21 | 32,8 | 31 | — | 25 | — | 7 | 0,2 | — | 1 | 3 | — | — | 157 | 175 | − 11 |
| 42 | — | 56 | — | 32 | — | 12 | — | — | — | — | — | — | 161 | 162 | − 1 |
| 43 (6 $Li_2O$) | — | 64 | — | — | — | 30 | — | — | — | — | — | — | 168 | 168 | ± 0 |
| 44 = 36 | 72 | 12 | — | — | — | 5 | — | — | 11 | — | — | — | 177 | 194 | − 10 |
| 45 = 22 = 2 | — | 69,1 | — | — | — | 18 | 0,2 | 4,7 | 8 | — | — | — | 202 | 191 | + 5 |
| 46 | 45,2 | — | — | 46,4 | — | 0,5 | 0,2 | — | 0,2 | 7,5 | — | — | 236 | 244 | − 3 |
| 47 | 54,3 | 1,5 | — | 33 | — | — | 0,2 | — | 3 | 8 | — | — | 238 | 241 | − 1 |
| 48 | 48,8 | 3 | 10,3 | — | — | — | 0,4 | 29 | 1,0 | 7,5 | — | — | 238 | 220 | + 8 |
| 49 | 68,3 | 10 | 2 | — | — | — | 0,2 | — | 10 | 9,5 | — | — | 239 | 240 | ± 0 |
| 50 | 28,4 | — | — | 69 | — | — | 0,1 | — | — | 2,5 | — | — | 241 | 251 | − 4 |
| 51 = 38 = 6 | 67,5 | 2 | 7 | — | — | 2,5 | — | — | 14 | — | 7 | — | 241 | 254 | − 5 |
| 52 | 69,1 | 2,5 | — | — | — | — | 0,4 | — | 4 | 16 | 8 | — | 265 | 272 | − 3 |
| 53 = 31 | — | 3 | — | — | — | 8 | 1,5 | 28 | — | — | — | 59,5 | 261 | 246 | + 6 |
| 54 | 51,7 | — | 7 | 10 | — | — | 0,3 | 20 | 1,5 | 9,5 | — | — | 270 | 240 | + 11 |
| 55 | 68,2 | — | 2 | 13,1 | — | — | 0,2 | — | 16,5 | — | — | — | 271 | 263 | + 3 |
| 56 | 68,1 | 3,5 | 7 | — | — | — | 0,4 | — | 5 | 16 | — | — | 275 | 254 | + 8 |
| 57 | — | 3 | — | — | 4 | 10 | 0,5 | — | — | 12 | — | 70,5 | 279 | 295 | − 6 |
| 58 = 20 | 20 | — | — | 80 | — | — | — | — | — | — | — | — | 280 | 256 | + 9 |
| 59 | 73,2 | — | — | — | — | — | 0,3 | — | 18,5 | — | 8 | — | 290 | 284 | + 2 |
| 60 | 65,5 | 2,5 | 2 | — | — | — | 0,4 | 9,6 | 5 | 15 | — | — | 289 | 263 | + 9 |
| 61 | 64,3 | 1,5 | — | — | — | — | 0,2 | — | 3 | 20 | 11 | — | 292 | 307 | − 5 |
| 62 | 71,7 | — | — | — | — | 2 | 0,3 | — | 10 | 13 | 3 | — | 300 | 294 | + 2 |
| 63 | 54,8 | — | — | 25 | — | 2,5 | 0,2 | — | 6 | 11,5 | — | — | 305 | 289 | + 5 |
| 64 | 69,7 | — | — | — | — | — | 0,3 | — | — | 25 | 5 | — | 305 | 294 | + 4 |
| 65 | 64,3 | — | — | — | — | 2,5 | 0,2 | — | 9 | 15 | 9 | — | 314 | 327 | − 4 |
| 66 | 58,8 | — | 8 | 6 | — | 4 | 0,2 | — | 10 | 14 | — | — | 324 | 319 | + 2 |
| 67 | 43,0 | — | — | 34 | — | 4 | — | — | 8 | 11 | — | — | 328 | 330 | − 1 |
| 68 | 57 | — | 5 | — | — | 12 | — | — | 13 | 13 | — | — | 337 | 355 | − 5 |

ın der Uebereinstimmung zw
rechneten Werthen erzielt.

Tab

| | $y \cdot 10^8$ |
|---|---|
| $Al_2O_3$ | = 0,0200 |
| $SiO_2$ | = 0,0220 |
| $Na_2O$ | = 0,0160 |
| ZnO | = 0,0100 |
| BaO | = 0,0100 |
| MgO | = 0,0084 |

Tab

| Fortl. Nr. | $SiO_2$ | $B_2O_3$ | ZnO | PbO | MgO | $Al_2O_3$ | $As_2O_5$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 69 [2]) | 21 | — | — | 79 | — | — | — |
| 70 | 51 | — | 12 | — | — | — | — |
| 71 = 27 | — | 3 | — | — | 4 | 10 | 1,5 |
| 72 [3]) | 45,1 | — | — | 46,4 | — | — | — |
| 73 [4]) | — | 68,8 | — | — | — | 18 | — |
| 74 | 4 | 54,5 | 12 | 11,5 | — | 14 | — |
| 75 = 23 | 34,5 | 10,2 | 7,8 | — | — | 5 | 0,5 |
| 76 | 26,5 | 29 | — | 34 | — | 9 | — |
| 77 [5]) | 65,9 | 2,5 | 2 | — | — | — | — |
| 78 | 67,4 | — | 3,6 | 13 | — | — | — |
| 79 [6]) | 71 | — | 12 | — | — | — | — |
| 80 = 19 = 5 | 71 | 14 | — | — | — | 5 | — |
| 81 | 67,9 | — | 5,8 | 8,0 | — | 1 | 0,3 |
| 82 | 61,6 | — | — | — | — | 15 | 0,3 |
| 83 | 70,6 | — | — | — | — | — | 0,3 |

Die Tabelle IV ist entsprechend der Tabelle II eingerichtet. Die Gläser sind nach der Grösse der Leitungsfähigkeit geordnet. Die Werthe für die Leistungsfähigkeit $\varkappa$ beziehen sich auf g, cm, sec., 1° C.

Die Differenzen steigen zweimal bis 10 Proc.; der Durchschnitt derselben ist 3,8 Proc.

### § 5. Das specifische Gewicht.

Das specifische Gewicht wurde bei Zimmertemperatur bestimmt und auf Wasser von 4° als Einheit bezogen. Setzt man voraus, dass das Glas aus einer Mischung der Bestandtheile, die keine Volumenänderung erfahren, zusammengesetzt ist, so wird das specifische Gewicht $s$ des Glases

$$s = \frac{100}{\frac{a_1}{z_1} + \frac{a_2}{z_2} + \frac{a_3}{z_3} + \ldots} \tag{6}$$

wo $z_1$, $z_2$, $z_3 \ldots$ das specifische Gewicht der Bestandtheile bezeichnet und $a_1$, $a_2 \ldots$ die in Gleichung (5) angegebene Bedeutung haben. Für die Grössen $z_1$, $z_2 \ldots$ werden folgende Werthe eingesetzt:

Tabelle V.

| | $z$ | | $z$ |
|---|---|---|---|
| $PbO$ | = 9,6 | $CaO$ | = 3,3 |
| $BaO$ | = 7,0 | $K_2O$ | = 2,8 |
| $ZnO$ | = 5,9 | $Na_2O$ | = 2,6 |
| $Al_2O_3$ | = 4,1 | $P_2O_5$ | = 2,55 |
| $As_2O_5$ | = 4,1 | $SiO_2$ | = 2,3 |
| $MgO$ | = 3,8 | $B_2O_3$ | = 1,9 |

Mit diesen Werthen wurde nach der obigen Gleichung das specifische Gewicht berechnet. Die folgende Tabelle enthält die Zusammenstellung.

Tabelle VI.

| Fortl.[1] Nr. | Specifisches Gewicht = $s$ | | |
|---|---|---|---|
| | beob. | ber. | beob. — ber. in Proc. |
| 19 = 5 | 2,370 | 2,31 | + 2,6 |
| 20 | 5,944 | 5,87 | + 1,2 |
| 21 | 2,758 | 2,75 | + 0,3 |
| 22 = 2 | 2,243 | 2,26 | − 0,8 |

1) Die chemische Zusammensetzung dieser Gläser ist in Tabelle VII angegeben.

| Fortl. Nr. | Specifisches Gewicht = *s* | | |
|---|---|---|---|
| | beob. | ber. | beob. — ber. in Proc. |
| 23 | 3,532 | 3,45 | + 2,3 |
| 24 | 3,578 | 3,66 | − 2,3 |
| 25 | 2,572 | 2,54 | + 1,3 |
| 26 | 3,879 | 3,88 | ± 0,0 |
| 27 | 2,588 | 2,52 | + 2,6 |
| 28 | 2,580 | 2,57 | + 0,4 |
| 29 = 8 | 2,629 | 2,62 | + 0,3 |
| 30 | 2,518 | 2,51 | + 0,3 |
| 31 | 3,070 | 3,19 | − 4,0 |
| 32 | 2,668 | 2,75 | − 3,0 |
| 33 | 4,731 | 4,78 | − 1,0 |
| 34 | 2,378 | 2,34 | + 1,6 |
| 35 | 2,479 | 2,50 | − 1,2 |
| 36 | 2,370 | 2,32 | + 2,2 |
| 37 | 2,848 | 2,83 | + 0,7 |
| 38 | 2,585 | 2,52 | + 2,5 |

**Die Differenz zwischen den beobachteten und berechneten Werthen steigt einmal bis 4,0 Proc., im Durchschnitt beträgt sie 1,5 Proc. Es ist nicht ohne Interesse, die Werthe, welche in Tabelle V für die specifischen Gewichte der Bestandtheile angegeben sind, mit jenen zu vergleichen, welche direct experimentell bestimmt sind. Die letzteren sind folgende**[1]**):**

Tabelle Va.

| | spec. Gew. | | spec. Gew. |
|---|---|---|---|
| PbO | = 9,32 | CaO | = 3,15 |
| BaO | = 5,00 | $K_2O$ | = 2,66 |
| ZnO | = 5,65 | $P_2O_5$ | = 2,38 |
| $Al_2O_3$ | = 3,85 | $SiO_2$ | = 2,17[2]) |
| $As_2O_5$ | = 4,09 | $B_2O_3$ | = 1,46 |
| MgO | = 3,40 | | |

Die Werthe in Tabelle Va sind sämmtlich kleiner, als die in Tabelle V. Für $Na_2O$ ist in Va kein Werth angegeben: aus dem specifischen Gewicht 2,45 für $Na_4P_2O_7$ kann man in Verbindung mit dem Werthe 2,38 für $P_2O_5$ den Werth für $Na_2O$ annähernd ableiten; man erhält 2,55. Berechnet man hiermit und mit den in Tabelle Va angegebenen Werthen

[1]) Physik. chem. Tabellen von Landolt-Börnstein. Berlin 1883.

[2]) Diese Zahl wurde im hiesigen physik. Institut an einem Stück geschmolzenen Bergkrystalls bestimmt, welches von Hrn. A. Brun in Genf hergestellt war.

das specifische Gewicht der in VI verzeichneten Gläser nach der Formel (6), so findet man kleinere Werthe als die beobachteten, d. h. *durch die Vereinigung der Bestandtheile zu einem Glase tritt eine Volumenverminderung ein.*

§ 6. Thermischer Widerstandscoefficient.

In der folgenden Zusammenstellung (Tabelle VII) ist in der letzten Verticalspalte der thermische Widerstandscoefficient $F$ (§ 1) berechnet. Da in § 3 der kubische Ausdehnungscoefficient angegeben ist, wurde derselbe auch in dieser Berechnung von $F$ beibehalten, sodass in der folgenden Tabelle $F/3$ aufgeführt ist. Die mit einem * bezeichneten Werthe der folgenden Tabelle sind berechnet, nicht beobachtet. Die Tabelle enthält ausser der Angabe über die chemische Zusammensetzung sämmtliche Grössen, die zur Berechnung des thermischen Widerstandscoefficienten nothwendig sind.

Wie aus der letzten Verticalspalte hervorgeht, zeigen die thermischen Widerstandscoefficienten beträchtliche Unterschiede; der grösste Werth (4,84 für Nr. 37) ist mehr als viermal so gross, wie der kleinste (1,17 für Nr. 20). Das Glas Nr. 20, ein sehr schweres Bleisilicat, weist unter allen Gläsern den kleinsten Werth für den Quotienten $P/E$ auf; es hat ferner die kleinste Leitungsfähigkeit und einen grossen Ausdehnungscoefficienten. Durch das Zusammentreffen dieser Umstände wird der kleine Werth des Widerstandscoefficienten bedingt. Die Grössen $c$ (specifische Wärme) und $s$ (specifisches Gewicht) haben nur einen kleinen Einfluss auf das hier betrachtete Verhalten, weil sie sich theilweise gegenseitig compressiren; denn das Product $c . s$ zeigt gegenüber den anderen Bestimmungsstücken nur geringe Unterschiede.

Es war von Interesse, eine Prüfung der in der Tabelle VII berechneten Widerstandscoefficienten zu versuchen, wenn auch nur so weit, um bei den Gläsern Unterschiede festzustellen, welche dem Sinne nach der Rechnung entsprechen. Es wurden zu diesem Zwecke allseitig polirte Würfel einiger der oben benutzten Glassorten auf eine constante Temperatur erwärmt und plötzlich in kaltes Wasser getaucht, um zu erfahren, welche Maximaltemperaturdifferenz dieselben ertragen, ohne zu zerspringen. Es stellte sich bei diesen Versuchen

| | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| [illegible] | [illegible] | [illegible] | [illegible] | [illegible] | [illegible] | [illegible] | [illegible] | [illegible] | [illegible] | [illegible] | [illegible] | [illegible] | [illegible] | [illegible] | [illegible] |
| 25 | — | 7 | 0,3 | — | 1 | 3 | — | — | — | 6,12 | 5474 | 157 | 1,544* | 0,169* | 2, |
| — | — | 18 | 0,2 | 4,7 | 8 | — | — | — | — | 5,76 | 4699 | 202 | 1,572* | 0,218 | 2, |
| — | — | 5 | 0,5 | 42,0 | — | — | — | — | — | 7,52 | 7952 | 195* | 1,610 | 0,138* | 3, |
| 47 | — | — | 0,2 | — | 0,5 | 8 | — | — | 0,1 | 6,07 | 5389 | 250* | 1,365* | 0,125* | 3, |
| — | — | — | 0,4 | — | 17 | — | — | — | — | 8,51 | 6498 | 249* | 1,946* | 0,201* | 2, |
| 51,7 | — | — | 0,2 | — | — | 7 | — | — | 0,1 | 5,39 | 5467 | 248* | 1,323* | 0,118* | 3. |
| — | 4,0 | 10 | 1,5 | — | — | 12 | — | 69,5 | — | 5,56 | 6780 | 295* | 1,409 | 0,189* | 2, |
| — | — | — | 0,4 | 10,2 | 5 | 15 | — | — | 0,1 | 6,76 | 6626 | 265* | 1,689* | 0,179* | 2, |
| 8,1 | — | 1 | 0,3 | — | 16,8 | — | — | — | 0,1 | 6,79 | 6514 | 263* | 1,905* | 0,191 | 2, |
| — | — | — | 0,3 | — | — | 33 | 8 | — | — | 7,82 | 6970* | 368* | 1,605* | 0,189* | 2, |
| — | — | 8 | 1,5 | 28 | — | — | — | 59,5 | — | 7,63 | 6296 | 261 | 1,440* | 0,159 | 3, |
| — | — | — | 0,2 | — | — | 28 | — | — | — | 8,32 | 5862 | 313* | 1,404* | 0,178* | 2, |
| 87,5 | — | — | 0,2 | — | — | 3 | — | — | — | 5,32 | 5512 | 252* | 1,188* | 0,096* | 4, |
| — | 3,0 | 4,5 | — | — | 10,3 | — | — | — | — | 8,16 | 7001 | 183* | 2,004* | 0,206* | 2, |
| — | — | 3,5 | — | — | 10,5 | — | 7 | — | 0,2 | 8,35 | 7077 | 226* | 2,157 | 0,196* | 2, |
| — | — | 5 | — | — | 11 | — | — | — | — | 7,73* | 7260 | 177 | 2,040* | 0,205* | 2, |
| — | — | 4,5 | 0,2 | 25 | — | — | — | — | — | 7,75* | 7232 | 137 | 1,729* | 0,162 | 2, |
| — | — | 2,5 | — | — | 14 | — | 7 | — | 0,2 | 9,06* | 7543 | 241 | 2,100 | 0,199* | 2, |

heraus, dass die Zahl der bei der plötzlichen Abkühlung auftretenden Sprünge um so grösser war, je mehr das zulässige Temperaturintervall überschritten wurde. Durch diese Erscheinung erhielt man einen Fingerzeig, welche Temperaturdifferenz man nach dem ersten Versuche anzuwenden hatte. Andererseits bieten diese Versuche Schwierigkeiten ähnlicher Art, wie die Beobachtungen zur Bestimmung der Zugfestigkeit. Ebenso wie dort werden auch hier kleine Fehler an der Oberfläche der Gläser für das Resultat entscheidend, sodass einzelne Würfel bei einer bestimmten Temperaturdifferenz schon Sprünge zeigen, während andere der gleichen Glassorte unversehrt bleiben.

Im Folgenden ist als Beispiel eine vollständige Versuchsreihe mit Gläsern von Nr. 21 angegeben. Die Erwärmung unter 100° geschah in Wasser, über 100° in Glycerin. In der ersten Columne ist die Temperaturdifferenz angegeben, denen die Würfel ausgesetzt wurden; die zweite Columne enthält die Angabe, ob die Würfel gesprungen sind, die dritte Bemerkungen über die Sprünge.

Glas Nr. 21. Würfel von 2 cm Seite.

| Temperatur-differenz | Angabe, ob der Würfel zersprungen | Bemerkungen |
|---|---|---|
| 94,8 | zersprungen | Wenig Sprünge |
| 94,8 | " | " " |
| 94,8 | nicht zersprungen | |
| 94,8 | " " | |
| 94,8 | " " | |
| 96,8 | nicht zersprungen | |
| 96,8 | " " | |
| 96,8 | " " | |
| 111,0 | zersprungen | Sehr wenig Sprünge |
| 103,5 | nicht zersprungen | |
| 103,5 | " " | |
| 108 | nicht zersprungen | |
| 108 | " " | |
| 110,5 | zersprungen | Sehr wenig Sprünge |
| 110,5 | nicht zersprungen | |

Zu den vorstehenden Versuchen wurden fünf Würfel gleicher Grösse benutzt. Wie die Zahlen zeigen, sprangen

von diesen Würfeln zwei schon bei einer Temperaturdifferenz von 94,8°, während die drei anderen Würfel diese noch ertrugen. Da bei der Differenz von 111,0° ein Würfel zersprang, wurde die Differenz wieder verkleinert und da schliesslich bei 110,5° noch ein Würfel zersprang, der letzte aber unversehrt blieb, wurde diese Zahl als jene Maximaldifferenz angenommen, welche diese Würfel noch gerade aushielten.

In der folgenden Tabelle ist eine Zusammenstellung der Beobachtungen gegeben. Die Gläser sind nach der Grösse der in der Tabelle VII berechneten Widerstandscoefficienten geordnet, soweit Versuche mit ihnen angestellt wurden. Die Beobachtungen beziehen sich auf Würfel von 2 cm und von 1 cm Seite, die getrennt voneinander aufgeführt sind.

Tabelle VIII.

| Nr. der Gläser | Widerstands-coefficient. $\frac{1}{s}$ $= F \cdot \frac{1}{s}$ | Maximale Temperaturdifferenz, die ertragen wurde von Würfeln | |
|---|---|---|---|
| | | mit 2 cm Seite | mit 1 cm Seite |
| 21 | 4,10 | 110,5° | 148,0° |
| 34 | 4,06 | — | 148,0 |
| 19 | 3,56 | 95,5 | — |
| 22 | 3,45 | 84,7 | 103,5 |
| 25 | 3,23 | 78,5 | 103,5 |
| 23 | 2,79 | 70,9 | 90,5 |
| 31 | 2,51 | 32,0 | 50,5 |
| 24 | 2,49 | 66,2 | 98,5 |
| 28 | 2,32 | 77,8 | 88,4 |
| 26 | 2,14 | 69,8 | 88,5 |
| 33 | 1,96 | 65,8 | 87,0 |
| 27 | 1,49 | — | 62,7 |
| 20 | 1,17 | 52,8 | 61,9 |

Vergleicht man die Zahlenwerthe der beiden letzten Columnen miteinander, so findet man allgemein, dass die Würfel von 1 cm Seite eine höhere Temperaturdifferenz ertrugen, als die entsprechenden Würfel von 2 cm Seite. Es steht dieses Resultat mit der bekannten Erfahrung im Einklange, dass ein Glas um so besser plötzliche Temperaturdifferenzen aushält, je dünner es ist.

Eine nähere Durchsicht der Tabelle lässt erkennen, dass das Glas Nr. 31 der Rechnung auch nicht annähernd entspricht. Denn während der berechnete Widerstandscoefficient von mittlerer Grösse, nämlich 2,51, ist, stellen die Beobachtungen mit

Temperaturdifferenzen von nur 32° resp. 50,5° das Glas ganz ausserhalb aller übrigen in die unterste Stelle. Es war bisher nicht möglich, eine Ursache für dieses Verhalten aufzufinden. Sieht man aber von dem Glase Nr. 31 ab, so zeigen die übrigen Gläser eine mit der Rechnung genügende Uebereinstimmung. Diese soll sich darin zu erkennen geben, dass ebenso wie die Widerstandscoefficienten auch die Zahlen für die Temperaturdifferenzen der Grösse nach geordnet erscheinen. Dies trifft bei den Temperaturdifferenzen für Würfel von 2 cm Seite zu, wenn man bei zwei Gläsern Nr. 23 und 24 etwas grössere Werthe einführen würde. Bei den Würfeln von 1 cm Seite ist die Uebereinstimmung ebenfalls genügend; die Widerstandscoefficienten der Nr. 28 und 26 sind so wenig voneinander verschieden, dass die beiden Temperaturdifferenzen 88,4, 88,5 keinen Widerspruch mit der Rechnung zu begründen vermögen; es reicht deshalb eine mässige Vergrösserung des Werthes für Nr. 23 aus, um die Zahlenreihe allmählich abnehmen zu lassen. — Schliesslich möge noch besonders bemerkt werden, dass durchaus nicht zu erwarten war, die Beobachtungen würden Temperaturdifferenzen liefern, die den Widerstandscoefficienten proportional sind; die Versuchsbedingungen entsprechen hierfür zu wenig den theoretischen Voraussetzungen.

---

Dass die Gläser viel besser plötzliche Erwärmungen als Abkühlungen ertragen, wurde durch einen Versuch mit dem Glase Nr. 20 bewiesen. Ein Würfel dieses Glases von 2 cm Seite wurde zuerst von Zimmertemperatur aus plötzlich in siedendes Glycerin eingetaucht, ohne dass derselbe zersprang. Dann wurde ein Zinnbad angewandt, dessen Temperatur bis 480° gesteigert wurde; auch in diesem Bade, durch welches eine plötzliche Temperatursteigerung von 465° herbeigeführt wurde, erhielt der Würfel keine Sprünge. Zur Vergleichung werde angeführt, dass ein Würfel gleichen Glases und gleicher Grösse nach Tabelle VIII bei einer plötzlichen *Abkühlung* nur eine Temperaturdifferenz von 52,8° auszuhalten vermag.

---

Fasst man die Resultate der vorstehenden Arbeit kurz zusammen, so ergiebt sich:

1. Es ist in dem „*thermischen Widerstandscoefficienten*“ ein Ausdruck aufgestellt, der zeigt, von welchen physikalischen Eigenschaften die Kraft abhängt, mit der die Gläser plötzlichen Abkühlungen Widerstand leisten. Die genannten physikalischen Eigenschaften werden durch den Elasticitätscoefficienten, die Zugfestigkeit, den thermischen Ausdehnungscoefficienten, die thermische Leitungsfähigkeit, die specifische Wärme und das specifische Gewicht bedingt.

2. Für eine grössere Anzahl verschieden zusammengesetzter Gläser ist der thermische Widerstandscoefficient berechnet; es zeigen sich hierbei grosse Unterschiede für die verschiedenen Gläser: der grösste Werth verhält sich zum kleinsten etwa wie 4 zu 1.

3. Die Ergebnisse der durch Rechnung gefundenen Widerstandscoefficienten sind für einige Gläser experimentell geprüft. Mit einer Ausnahme, die noch einer Aufklärung bedarf, hat sich eine genügende Bestätigung der Rechnung ergeben.

4. Die unter 1. genannten Coefficienten, von denen der thermische Widerstandscoefficient abhängt, lassen sich mit einer gewissen Annäherung berechnen, wenn die chemische Zusammensetzung des Glases bekannt ist und nicht zu sehr von den bereits untersuchten Gläsern abweicht.

Jena, December 1893.

— — —

## 7. *Das Linienspectrum des Sauerstoffes;* *von Max Eisig.*

---

### Einleitung.

Bei den Messungen, welche bisher über das Linienspectrum des Sauerstoffes angestellt worden sind, tritt in erster Linie der Mangel zu Tage, dass die einzelnen Theile desselben von verschiedenen Beobachtern untersucht sind, sodass eine einheitliche Messung des Spectrums nicht vorliegt; ausserdem wurden die Arbeiten bei so geringer Dispersion ausgeführt und die Messungen nach so verschiedenen Methoden gewonnen, dass die Resultate den heutigen Anforderungen an die Genauigkeit bei der Bestimmung von Wellenlängen nicht Stand halten können.

Die wichtige Rolle, welche der Sauerstoff bei fast allen irdischen Erscheinungen spielt, sowie die vielfach aufgeworfene und sehr verschieden beantwortete Frage, ob sich Sauerstoff in der Sonne findet, liess es daher geboten erscheinen, das Spectrum dieses Gases im Zusammenhang zu untersuchen und die gemessenen Linien mit den Linien des Sonnenspectrums zu vergleichen.

Das mannigfaltige Aussehen, welches das Spectrum des Sauerstoffes unter verschiedenen Verhältnissen darbietet, verursachte den ersten Beobachtern grosse Schwierigkeiten. Durch die verdienstvolle Arbeit von Schuster[1]) jedoch wurden die bei Aenderung des Druckes und je nach der Art der Entladungen wechselnden Erscheinungen zum ersten Male scharf gesondert, sodass die späteren Untersuchungen dadurch wesentlich erleichtert wurden.

Schuster hat die Existenz von vier verschiedenen Spectren beschrieben, die zum Theil vorher auch von Plücker und Wüllner beobachtet worden sind, nämlich ein continuirliches Spectrum, ein elementares Linienspectrum, ein zusammengesetztes Linienspectrum (compound line spectrum) und ein

---

1) Schuster, Spectr. of Oxygen. Phil. Trans. of the R.S. Part. I. 1879.

Bandenspectrum am negativen Pole. Seine Messungen basiren auf Ocularbeobachtung. Im Hinblick auf die Schwierigkeiten, welche bei den Untersuchungen über das Spectrum des Sauerstoffes auftreten, sagt Schuster in seiner Abhandlung: „Oxygen is a typical gas for every difficulty in spectroscopy".

Für die vorliegende Arbeit kam nur das elementare Linienspectrum in Betracht. Dasselbe entsteht, wenn man kräftige Funken durch Sauerstoff unter Atmosphärendruck gehen lässt. Es tritt aber auch bei allen niedrigeren Drucken in Spectralröhren auf, wenn man eine Leydener Flasche und eine Funkenstrecke in den Stromkreis schaltet. Dieses sogenannte elementare Linienspectrum ist das gewöhnliche Spectrum des Sauerstoffes und ist bereits mehrfach Messungen unterzogen worden.[1])

Insbesondere ist hier ausser der Arbeit von Schuster die von Deslandres[2]) zu erwähnen; derselbe hat bei mässiger Dispersion zum ersten Male die kürzesten Wellenlängen des Sauerstoff-Spectrums photographirt und gemessen. Die Linien des Sauerstoffes finden sich schliesslich noch, jedoch ohne als solche besonders gekennzeichnet zu sein, in den verschiedenen Angaben über das Luftspectrum. Es verdienen hier namentlich die auf Grund photographischer Aufnahmen gewonnenen Messungen von Hartley und Adeney[3]), sowie von Trowbridge und Hutchins[4]) hervorgehoben zu werden.

Der Zweck der vorliegenden Untersuchungen war es, den ganzen photographirbaren Theil des reinen Sauerstoff-Spectrums aufzunehmen und, unabhängig von den bisherigen Resultaten, die dem Sauerstoff angehörigen Linien festzulegen und ihre Wellenlängen zu messen.

Ermöglicht wurde die Arbeit vor allen Dingen dadurch, dass die Hrn. Kayser und Runge die Güte hatten, ihre Aufstellung des Rowland'schen Concavgitters, welches sie zur

---

1) Eine ausführliche Literaturangabe bis zum Jahre 1882 findet sich in: H. Kayser, Lehrbuch der Spectralanalyse.

2) Deslandres, Spectres de bandes ultra-violets des métalloïdes avec une faible dispersion. Paris. Gauthier-Villars. 1888.

3) Hartley u. Adeney, Phil. Trans. **175.** 1884.

4) Trowbridge u. Hutchins, Oxygen in the Sun. Phil. Mag. **24.** 1887

Messung der Wellenlängen der Elemente benutzen, mir zu überlassen, wofür ich den beiden Herren zu grossem Danke verpflichtet bin.

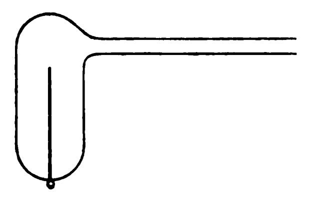
Gestützt auf die vervollkommneten Hülfsmittel waren mir weit genauere Messungen ermöglicht, als es früher der Fall war. Namentlich konnte auch mit Hülfe der neuesten Ausgabe des Sonnenatlas von Rowland der Frage, ob die gemessenen Wellenlängen mit solchen im Sonnenatlas nach Lage und Intensität identisch sind, näher getreten werden als bisher.

### Beschreibung des Apparates.

Die Anordnung zu den Versuchen war im allgemeinen die nämliche, wie sie von Schuster und Deslandres angegeben ist. Die Bereitung des Sauerstoffes geschah jedoch, abweichend von diesen, durch Electrolyse; es erschien dies als die reinlichste und zweckmässigste Art der Darstellung, da man jederzeit ohne grosse Vorbereitungen sich das Gas verschaffen konnte. Für die Electrolyse kam ein Hoffmann'sches Voltameter zur Verwendung. Das Wasser, welches destillirt und, um jede Spur von Luft zu entfernen, gut ausgekocht war, wurde mit reinster Phosphorsäure angesäuert. An die eine mit Hahn versehene Oeffnung des Voltameters war eine weite, am einen Ende rechtwinkelig gebogene Röhre mit Siegellack angekittet. Dieselbe wurde mit reinster wasserfreier Phosphorsäure zum Trocknen des Sauerstoffes gefüllt. An dieser Trockenröhre sass mittels Kittstelle ein T-förmiges Glasrohr, dessen drei Oeffnungen mit je einem Hahn verschliessbar waren. Das eine freie Ende stand, ebenfalls durch Kittstelle, mit der Luftpumpe in Verbindung, während an das andere Ende die mit einem Hahn versehene Spectralröhre angekittet war. Die letztere konnte also jederzeit durch Lösen der Kittstelle abgenommen werden.

Trotzdem das Gas immer längere Zeit in der Trockenröhre blieb, konnte dasselbe doch nicht absolut frei von Wasserdampf gemacht werden, und die geringste Spur genügte schon, die Linien des Wasserstoffes im Spectum erscheinen zu lassen. Es hat sich aber herausgestellt, dass bei dem Drucke, unter welchem gearbeitet wurde, nur die $H\alpha$-Linie noch sichtbar war, während im photographirten Theil die Linien des Wasserstoffes so weit verbreitert waren, dass der-

Anders verhält es sic
sich bildenden Gasen; die
kommen, sind wohl nie



electrische Entladungen in
ciren. Bei sehr geringem
im Spectrum die Banden
aber, sobald Sauerstoff zug

Zum Evacuiren der
pumpe neuester Constructi
muthung, dass das Quecks
bemerklich machen könnte
Platten keine der bekannte

Die Spectralröhren w
folger in Bonn. Sie ha
zuerst beschriebene, von
wendete Form für Längsdu

Die Electroden waren

betrug. Die Capillare hatte in allen Fällen 1 mm Durchmesser.

Um den ultravioletten Strahlen den Durchgang zu gestatten, wurde, wie bei Deslandres, am einen Ende der Röhre, in Richtung der Capillare, eine Oeffnung angeblasen und auf deren eben geschliffenem Rande mittels Wasserglas ein Quarzplättchen angekittet. Das Anbringen eines Guttaperchakittes und einer Paraffinschicht über dem Wasserglas, wie dies von Deslandres vorgeschlagen wird, war überflüssig, da letzteres allein ganz vorzügliche Dienste leistete und selbst nach mehrstündigen Entladungen in der Röhre keine Undichtheiten, sondern nur einige Sprünge auf der Oberfläche zeigte. Es genügte daher, nach jedesmaligem Gebrauch der Röhre wieder eine Schicht frischen Wasserglases über das alte aufzutragen.

Die Entladungen in der Röhre wurden durch einen Ruhmkorff'schen Funkeninductor grösster Art mit Quecksilberunterbrecher und durch eine Anzahl von Leydener Flaschen hervorgebracht. Den primären Strom lieferten sechs grosse Accumulatoren. Der Druck des Gases war je nach der Länge der Röhre und der Anzahl der Flaschen 25—70 mm. Eine Angabe über den günstigsten Druck lässt sich nicht machen; man muss vielmehr für jeden einzelnen Fall ausprobiren, welcher Druck und welche Anzahl von Flaschen in der in Gebrauch stehenden Röhre die hellsten Entladungen gibt. Sehr scharfe Aufnahmen wurden z. B. erhalten bei der Röhre mit 200 mm Electrodenabstand, wenn der Druck 30 mm betrug und vier Leydener Flaschen eingeschaltet waren. Im allgemeinen ist es angezeigt, den Druck nicht zu niedrig zu nehmen, da bei erhöhtem Druck die in der Röhre auftretenden Verunreinigungen offenbar weniger zur Geltung gelangen.

Zur photographischen Aufnahme des Spectrums wurde, wie bereits erwähnt, die Aufstellung des Rowland'schen Concavgitters der Hrn. Kayser und Runge[1]) verwendet. Das

1) Eine genaue Beschreibung der ganzen Aufstellung findet man bei: Kayser und Runge, Abhandl. der Königl. Preuss. Akad. d. Wiss., III. Abschn. 1890. Ferner Rowland, Concave gratings for optical purposes. Am. J. **26.** 1883. — Ames, The concave grating in theory and practice Phil. Mag. **27.** 1889.

Gitter hat einen Krümmungsradius von 650 cm, 20000 Furchen pro englischen Zoll, im ganzen 110000 Furchen, sodass auf 1 mm ca. 787 Furchen kommen.

Die photographischen Platten waren Chromo-Gelatine-Emulsionsplatten von 50 cm Länge von der Firma J. Gädicke in Berlin; als Entwickler diente Hydrochinon.

Die grossen Dimensionen der Anordnung bedingten bei dem verhältnissmässig schwachen Lichte der Röhre ein langes Exponiren, das je nach der Stellung der Platte und nach der Helligkeit der Entladung $2^1/_2$ bis 4 Stunden dauerte.

Einige Schwierigkeiten bereitete das genaue Einstellen der Röhre vor dem Spalte. Zu diesem Zwecke legt man in die Casette zunächst eine Glasscheibe ein und beobachtet auf derselben mittels einer Lupe das Spectrum. Man verschiebt dann die Röhre so lange vor dem Spalte, bis die Linien durch die Lupe möglichst hell gesehen werden. Hierzu ist es namentlich auch nothwendig, dass die Axe der Capillare genau auf das Gitter gerichtet ist. Die erhaltenen Aufnahmen waren bei guter Einstellung äusserst scharf. Es waren im ganzen vier verschiedene Röhren in Gebrauch mit den oben angegebenen Dimensionen, und mit wenigen Ausnahmen wurden die dem Sauerstoff zugeschriebenen Linien bei Verwendung einer jeden der vier Röhren gefunden. Verunreinigungen durch Quecksilberdampf und atmosphärische Luft kamen nicht vor; nur bei den ersten Aufnahmen zeigten sich einige fremde Linien, die später nicht mehr auftraten, und die auch auf den verschiedenen Platten andere Intensitätsverhältnisse darboten, sodass diese Linien ohne weiteres eliminirt werden konnten.

Zum Zwecke der photographischen Aufnahmen wurden die Röhren von der Pumpe abgenommen und nach jedesmaligem Gebrauche wieder angekittet, gereinigt und von neuem gefüllt. Es geschah dies so, dass man nach dem Ankitten zunächst den Hahn der Spectralröhre noch geschlossen hielt und das kurze Verbindungsstück, das unterdessen der Luft ausgesetzt war, durch häufiges Ausspülen mit Sauerstoff reinigte; sodann öffnete man den Hahn der Spectralröhre, liess das Gas aus derselben in die Pumpe strömen und reinigte die Röhre ebenfalls wieder durch mehrmaliges Hindurchleiten von Sauerstoff.

Messungen.

Als Vergleichsspectrum wurde das durch den galvanischen Lichtbogen erzeugte Spectrum des Eisens gewählt. Die positive Kohle einer Bogenlampe wurde durch eine Eisenstange ersetzt und das Licht des glühenden Eisendampfes durch eine Quarzlinse auf den Spalt projicirt. Der letztere war durch eine dünne Scheibe aus Pappe so weit verdeckt, dass die beiden Spectra genau übereinander zu liegen kamen.

Die Heranziehung eines Vergleichsspectrums lässt grosse Bedenken in Betreff einer Verrückung der beiden Spectra gegeneinander erwachsen, wesshalb bei dieser Methode besondere Vorsicht geboten ist. Der Grund einer möglichen Verschiebung liegt in der durch die grossen Dimensionen bedingten relativ leichten Verrückbarkeit der Aufstellung, sodass bei den Erschütterungen, die im Hause nie zu vermeiden sind, eine Ungenauigkeit von dieser Seite nicht ausgeschlossen erscheint; ausserdem üben auch die Aenderungen der Temperatur in dieser Hinsicht einen nachtheiligen Einfluss aus. Es lag Anfangs die Vermuthung nahe, dass die stärksten Quecksilberlinien im Spectrum mit auftreten würden, und dass nach diesen gemessen oder wenigstens eine etwaige Verschiebung constatirt werden könnte. Da diese Linien sich aber nicht vorfanden und es auch nicht rathsam erschien, dem Sauerstoff künstlich Verunreinigungen beizumengen, so erübrigte nur die Methode, das zu untersuchende Spectrum durch Vergleich mit einem darüber photographirten zu messen.

Um ganz sicher zu gehen, wurden nacheinander in den verschiedenen Theilen des Spectrums im ganzen etwa 35 Aufnahmen gemacht, von denen zur Messung allerdings nur etwa 20 verwerthet werden konnten. Die übrigen Platten waren zum Theil unbrauchbar wegen schlechter Einstellung, zum Theil wegen Erschütterungen während der Aufnahme, die bewirkten, dass jede Linie doppelt auftrat. Diese Platten konnten aber immerhin zur Beurtheilung der Reinheit des Spectrums und zur Schätzung der Intensität der Linien verwendet werden.

Leider wurden die Aufnahmen nur scharf bis zur Wellenlänge 4710. Trotzdem die photographischen Platten farbenempfindlich waren und die Linien des Vergleichsspectrums bis

etwa zur Wellenlänge 6000 noch auf den Platten erschienen, gelang es doch nicht, angesichts des verhältnissmässig schwachen Lichtes der Röhre bei den grossen Entfernungen zwischen Gitter, Spalt und Platte, auch im grünen Theile des Spectrums eine brauchbare Aufnahme zu erhalten. Es sind aber offenbar nur wenige Linien, welche nach dem rothen Theile zu noch folgen; nach Schuster ist die Wellenlänge der letzten Linie 5204.

Zur Auswerthung der Platten wurde eine Theilmaschine benutzt, deren Reisserwerk durch ein Mikroskop ersetzt war. Die Ganghöhe der Schraube betrug 0,5 mm, was einer einmaligen Umdrehung der Trommel entsprach. Die letztere war in 100 Theile getheilt, sodass auf einen Theilstrich 0,005 mm kamen; ausserdem war noch ein Nonius angebracht, welcher Zehntel der Trommeltheilung abzulesen gestattete. Es konnten also mittels der Theilmaschine 0,0005 mm gemessen werden. Für den vorliegenden Zweck kam der Nonius nicht in Betracht, sodass nur die ganzen Theilstriche der Trommel Berücksichtigung fanden. Die Länge des Stückes, das auf der Theilmaschine gemessen werden konnte, betrug etwa 12 cm. Der Maassstab der Platten ergab für 0,5 mm etwa 0,98 ... Ångström'sche Einheiten; somit erstreckte sich, da die Platten 500 mm lang waren, auf jeder derselben die Messung über nahezu 1000 Ångström. Bei der Messung wurde jede Platte in vier Theile getheilt und auf diese Weise immer ein Stück von ca. 250 Ångström ausgewerthet, indem die Abstände der Linien mit der für den betreffenden Theil der Platte gültigen Constanten multiplicirt wurden. Hierauf wurde eine Correction nach den gleichzeitig ermittelten Linien des Eisenspectrums angebracht. Für die Wellenlängen des letzteren wählte ich die Zahlen von Kayser und Runge.[1]) Es liegt somit meiner Messung des Sauerstoffspectrums die Bestimmung der $D$-Linien von Bell[2]) zu Grunde:

$$D_1 = 5896{,}16; \quad D_2 = 5890{,}19.$$

1) Kayser und Runge, „Ueber die Spectren der Elemente". Abhandlungen der Königl. Preuss. Ak. d. W. 1888. Durch die Güte der Herren Verfasser standen mir die noch nicht publicirten, nach der neuesten Messung der $D$-Linien corrigirten Wellenlängen für das Eisenspectrum zur Verfügung.

2) Bell, Phil. Mag. **25.** p. 245–263 und 350–370. 1888.

Die Wellenlängen wurden auf den einzelnen Platten in Hunderteln einer Ångström-Einheit gemessen, sodann aus den verschiedenen Werthen das arithmetische Mittel genommen und auf Zehntel der obigen Einheit abgerundet. Das Resultat brachte kleine Abweichungen für die verschiedenen Platten, die bei den schwächsten Linien bis zu drei Zehntel Ångström sich beliefen; ein Beweis, dass trotz aller Vorsicht Verschiebungen vorkommen. Da aber die endgültige Wellenlänge das Mittel aus einer ganzen Anzahl, oft bis 8, verschiedener Messungen ist, so kommen wenigstens bei den stärkeren Linien wohl kaum grössere Fehler als 0,1 Ångström vor. Bei den schwächsten Linien können etwas grössere Ungenauigkeiten auftreten, da diese Linien unter dem Mikroskop nicht sichtbar sind und desshalb durch einen feinen Nadelstrich oder -Punkt, auf welchen eingestellt wurde, angedeutet werden mussten. Doch dürfte auch hier der Fehler 0,2 Angström nicht übersteigen.

Die folgende Tabelle enthält in der ersten Columne meine Messungen der Wellenlängen in Zehnteln einer Ångström Einheit, in der zweiten Columne die Intensitäten in 6 Abstufungen, sodass 1 die stärkste, 6 die schwächste Linie bedeutet. In den folgenden vier Columnen sind die älteren Angaben, welche von Belang sind, angeführt, und zwar ist bei den Zahlen von Schuster, Hartley, Hartley und Adeney, Adeney und Deslandres die Correction auf die Bell'sche Messung der *D*-Linien angebracht.

| Wellenlänge | Intensität | Frühere Messungen: | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | Schuster | Deslandres | Trowbridge und Hutchins | Hartley und Adeney |
| 24336 | 5 | — | 24340 | — | 24343 |
| 24456 | 4 | — | 24480 | — | — |
| 24788 | 3 | — | — | — | 24797 |
| 25123 | 5 | — | — | — | — |
| 31349 | 5 | — | 31358 | — | 31347 |
| 31386 | 6 | — | 31400 | — | 31399 |
| 32712 | 6 | — | — | — | — |
| 32739 | 6 | — | — | — | 32748 |
| 32878 | 6 | — | — | — | — |
| 33771 | 4 | — | 33784 | — | 33775 |
| 33902 | 3 | — | 33911 | — | 33905 |
| 34077 | 5 | — | 34090 | — | 34086 |

| | | | |
|---|---|---|---|
| [illegible] | [illegible] | | |
| 37600 | 6 | — | — |
| 38512 | 6 | — | — |
| 38574 | 6 | — | — |
| 38648 | 5 | — | — |
| 38825 | 3 | — | — |
| 39076 | 6 | — | — |
| 39123 | 3 | — | — |
| 39196 | 4 | — | — |
| 39453 | 4 | — | — |
| 39545 | 3 | — | — |
| 39734 | 1 | — | — |
| 39830 | 4 | — | — |
| 40701 | 1 | — | — |
| 40725 | 1 | — | — |
| 40762 | 1 | — | — |
| 40791 | 5 | — | — |
| 40855 | 4 | — | — |
| 40932 | 5 | — | — |
| 40969 | 6 | — | — |
| 40978 | 6 | — | — |
| 41034 | 6 | — | — |
| 41053 | 4 | — | — |
| 41112 | 6 | — | — |
| 41124 | 5 | — | — |
| 41142 | 6 | — | — |
| 41195 | 2 | — | — |
| 41205 | 4 | — | — |
| 41217 | 6 | — | — |
| 41332 | 5 | — | — |
| 41424 | 6 | — | — |
| 41440 | 6 | — | — |
| 41463 | 5 | — | — |
| 41537 | 3 | — | — |
| 41568 | 6 | — | — |
| 41695 | [illegible] | — | — |

| Wellen-länge | Inten-sität | Frühere Messungen: | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | Schuster | Des-landres | Trowbridge und Hutchins | Hartley und Adeney |
| 43322 | 6 | — | — | 43312 | 43316 |
| 43373 | 4 | 43373 | — | 43368 | 43367 |
| 43459 | 2 | 43457 | — | 43455 | 43445 |
| 43478 | 3 | 43476 | — | 43475 | — |
| 43498 | 1 | 43497 | — | 43493 | 43491 |
| 43517 | 2 | 43542 | — | 43514 | 43514 |
| 43673 | 3 | 43669 | — | 43669 | 43666 |
| 43697 | 6 | — | — | 43696 | — |
| 43964 | 5 | 43964 | — | 43963 | 43958 |
| 44153 | 1 | 44153 | — | 44150 | — |
| 44174 | 2 | 44176 | — | 44172 | — |
| 44436 | 6 | 44438 | — | 44430 | — |
| 44487 | 6 | 44491 | — | — | — |
| 44528 | 5 | 44535 | — | 44524 | — |
| 44658 | 6 | 44661 | — | 44654 | — |
| 44667 | 6 | — | — | 44660 | 44669 |
| 44684 | 6 | — | — | 44680 | — |
| 44699 | 6 | 44700 | — | 44695 | — |
| 45914 | 3 | 45907 | — | 45910 | 45901 |
| 45965 | 4 | 45959 | — | 45962 | 45958 |
| 46392 | 4 | 46382 | — | 46389 | — |
| 46421 | 2 | 46414 | — | 46419 | 46420 |
| 46495 | 1 | 46488 | — | 46493 | — |
| 46512 | 4 | 46501 | — | 46510 | — |
| 46620 | 4 | 46615 | — | — | 46610 |
| 46742 | 6 | 46739 | — | — | 46750 |
| 46766 | 5 | 46762 | — | 46764 | — |
| 46968 | 6 | 46963 | — | 46967 | — |
| 46996 | 4 | 46993 | — | 46994 | — |
| 47015 | 6 | — | — | 47017 | — |
| 47034 | 6 | — | — | 47030 | — |
| 47057 | 4 | 47054 | — | 47054 | — |
| 47104 | 5 | 47098 | — | 47102 | — |

Bei der Vorsicht, mit welcher gearbeitet wurde, darf wohl die Zugehörigkeit aller von mir angegebenen Linien zum Spectrum des Sauerstoffes angenommen werden. Freilich lässt sich dies nicht mit absoluter Sicherheit behaupten. Es wäre jedoch möglich, durch Verwendung von verschiedenen Röhren mit anderen Electroden, besonders aber durch die Untersuchung verschiedenartiger Gase in derselben Röhre schliesslich alle den Verunreinigungen zukommenden Linien auszuschliessen und so ein absolut reines Spectrum zu erhalten. Die Spectra der Gase sind bis jetzt noch so wenig und so

mangelhaft untersucht, dass es nicht möglich ist, etwaige fremde Beimengungen durch Vergleich mit den Wellenlängen der Linien anderer Gasspectra zu erkennen und zu eliminiren. Bei den von mir für den Sauerstoff festgestellten Linien ist die Uebereinstimmung mit den Angaben von Schuster, der in Bezug auf die Reinheit des Spectrums mit anerkannter Sorgfalt vorgegangen ist, besonders augenfällig. Nur wenige ganz schwache Linien sind hinzugekommen, die vermuthlich zu lichtschwach sind, um mit dem Auge wahrgenommen werden zu können, sodass ihr Fehlen bei Schuster erklärt ist. Bei Deslandres werden einige Linien vermisst, die wohl mit Bestimmtheit dem Sauerstoff angehören. Die Linien von Hartley und Adeney sowie von Trowbridge und Hutchins sind die des Luftspectrums, ohne dass, wie bereits erwähnt, eine Angabe für die dem Sauerstoff allein zukommenden Linien gemacht ist. Der Umstand, dass bei einem Gemenge von Substanzen im Spectrum Linien der einen oder anderen Substanz nicht bemerklich werden, erklärt es, warum einige der Linien des Sauerstoffes bei diesen Autoren fehlen. — —

Angeregt durch die Arbeiten von Kayser und Runge[1]) wurden mit den vorliegenden Wellenlängen Untersuchungen angestellt, um Gesetzmässigkeiten im Aufbau des Spectrums zu finden. Es wurden zu diesem Zwecke sämmtliche Schwingungszahlen, bez. reciproken Wellenlängen ausgerechnet und von jeder einzelnen Schwingungszahl die Differenz mit allen übrigen genommen. Man kann jedoch nicht behaupten, dass eine Wiederkehr gleicher Schwingungsdifferenzen in charakteristischen Gruppen vorliegt, wie dies Kayser und Runge bei den Spectren verschiedener Metalle nachgewiesen haben. Es liess sich also in dieser Richtung keine Gesetzmässigkeit entdecken.

Ueber das Vorkommen des Sauerstoffes auf der Sonne.

Die Frage, ob die Linien des Sauerstoffes sich mit solchen im Sonnenspectrum identificiren lassen, hat zum ersten Male H. Draper[2]) zum Gegenstand eingehender Untersuchungen

1) Kayser und Runge, Abhandl. d. Königl. Preuss. Akad. d. Wiss. 1890, 1891, 1892.

2) H. Draper, Discovery of Oxygen in the Sun. Am. Journ. Sc. 14. 1877.

gemacht. Er fand, dass sich der Sauerstoff durch helle Linien oder Banden im Sonnenspectrum äussere und keine dunklen Absorptionslinien wie die Metalle gebe.

Im Gegensatz zu ihm vermeinte J. Ch. Draper[1]) die Coincidenz der Sauerstofflinien mit dunklen Linien im Sonnenspectrum nachweisen zu können.

Bedenkt man die geringe Dispersion, mit welcher damals gearbeitet wurde, gegenüber der heutigen Vervollkommnung der Messeinrichtungen, vornehmlich der Gitter, die an Trennungsfähigkeit und an Schärfe bei den erzeugten Spectren alles frühere weit übertreffen, so können die bisher erwähnten Resultate wohl kaum mehr in Betracht kommen. Zudem scheint es auch heutzutage erwiesen zu sein, dass helle Linien im Sonnenspectrum überhaupt nicht auftreten, sondern dass nur bei sehr geringer Dispersion dort der Eindruck von solchen hervorgerufen wird, wo keine dunklen Linien sichtbar sind.

In neuerer Zeit glauben Trowbridge und Hutchins erkannt zu haben, dass zwischen dem Spectrum des Sauerstoffes und dem der Sonne kein Zusammenhang bestehe.

Meine Untersuchungen führten zu dem nämlichen Resultat. Ein Vergleich der gemessenen Linien mit den Linien des Sonnenspectrums liess sich mit Hülfe des neuesten Sonnenatlas von Rowland[2]) ohne Schwierigkeit bewerkstelligen, da in demselben die Zehntel einer Ångström-Einheit leicht abgelesen werden können. Es zeigte sich wohl eine grössere Anzahl von Coincidenzen, jedoch waren die Linien im Sonnenspectrum einerseits schon mit Metalllinien identificirt und andererseits waren die Intensitätsverhältnisse ganz vom Sauerstoffspectrum verschiedene. Schliesslich fanden sich manchmal an Stellen, wo eine starke Sauerstofflinie liegen soll, im Sonnenspectrum gar keine Linien. Wenn dieselben überhaupt vorhanden wären, so müssten sie sich wenigstens in ihren charakteristischen Gruppen im Sonnenspectrum bemerklich machen, und es kann auf das bestimmteste behauptet werden, dass dies nicht der Fall ist.

---

1) J. Ch. Draper, On the presence of dark lines in the Solarspectrum, which correspond closely to the lines of the Spectr. of Oxygen. Am. Journ. Sc. **16.** 1878.

2) Photographic map of the Normal Solar Spectrum, made with the concave grating by Prof. H. A. Rowland, John Hopkins University. 2. series 1888.

Man ist aber wohl kaum berechtigt, aus diesen Umständen den Schluss zu ziehen, dass Sauerstoff auf der Sonne nicht vorkomme; denn es ist bekannt, dass in einem Gemisch das Spectrum eines Gases gegen das der metallischen Dämpfe immer zurücktritt, und dieser Fall muss auch bei der Sonne in Berücksichtigung gezogen werden.

Hierzu kommt aber noch eine andere Betrachtung. Es wird von verschiedenen Seiten die Ansicht vertreten, dass auf der Sonne nicht die Linien des elementaren, sondern des zusammengesetzten Linienspectrums des Sauerstoffes umgekehrt auftreten. Schuster[1]) glaubte zwischen den Sauerstoff- und den Sonnenlinien eine so vollkommene Uebereinstimmung zu finden, dass er geneigt war, die Existenz von Sauerstoff bei der Temperatur und dem Druck anzunehmen, unter welchem er das zusammengesetzte Linienspectrum beobachtet hat.

Wie weit diese Ansicht richtig ist, kann hier nicht festgestellt werden, da es die Umstände nicht gestattet haben, für die vorliegende Arbeit auch das zusammengesetzte Spectrum einer Messung zu unterwerfen. Dieses Spectrum ist so lichtschwach, dass es, abgesehen von dem Mangel an Zeit, wahrscheinlich nicht möglich gewesen wäre, bei den weiten Entfernungen der verwendeten Gitteraufstellung eine deutliche Aufnahme zu erzielen.

Sollten spätere genauere Messungen das Resultat ergeben, dass auch die Linien dieses Spectrums mit Linien im Sonnenspectrum keinen Zusammenhang zeigen, so wäre doch, so unwahrscheinlich auch die Gegenwart von Sauerstoff auf der Sonne ist, aus dem oben angeführten Grunde ein Beweis nicht erbracht. Zu einer endgültigen Entscheidung dieser Frage müssten dann eben andere Mittel und Wege gefunden werden.

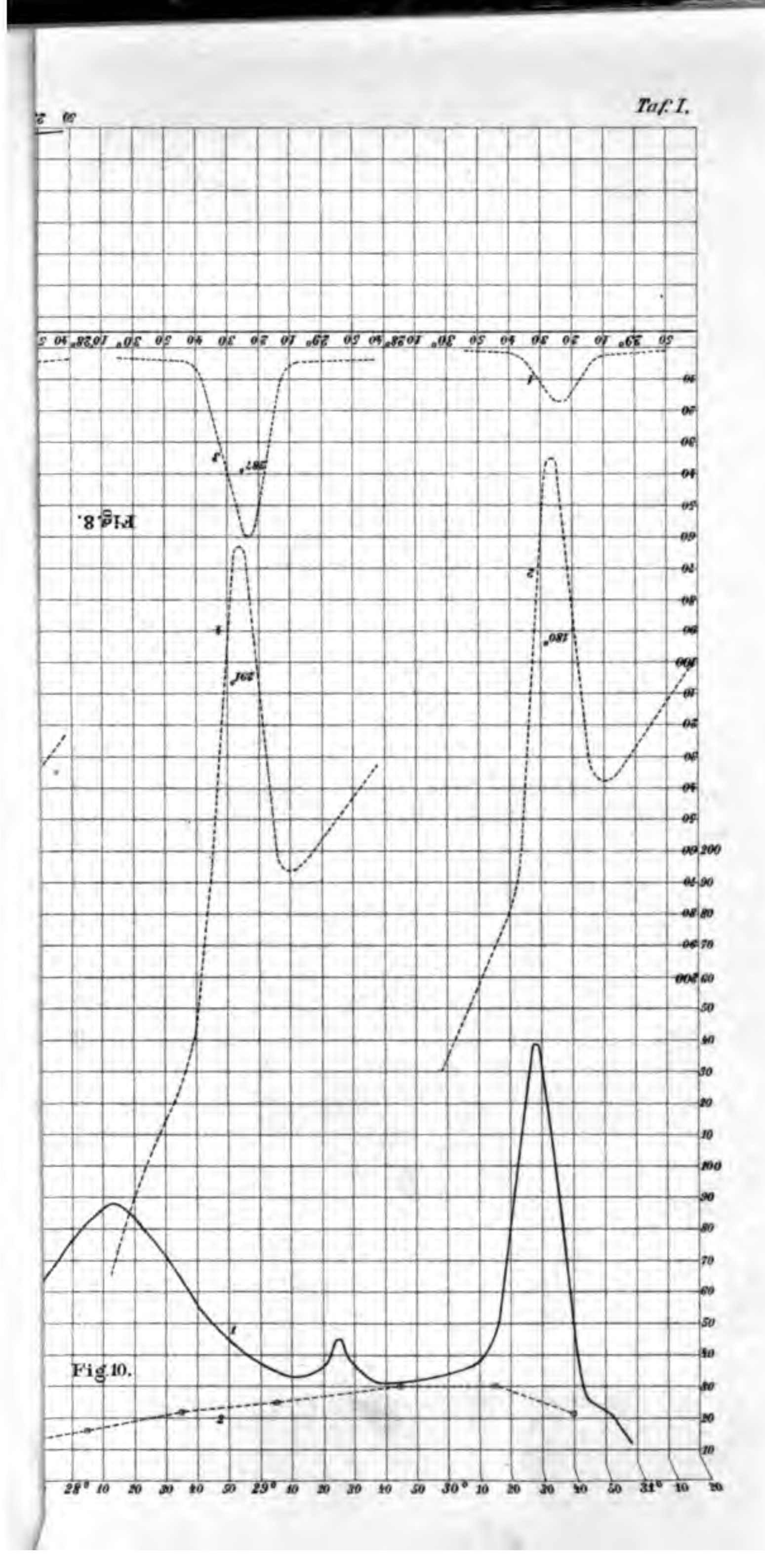
Es liegt in solchen Untersuchungen noch ein weites und fruchtbares, wenn auch schwieriges Gebiet spectralanalytischer Forschung.

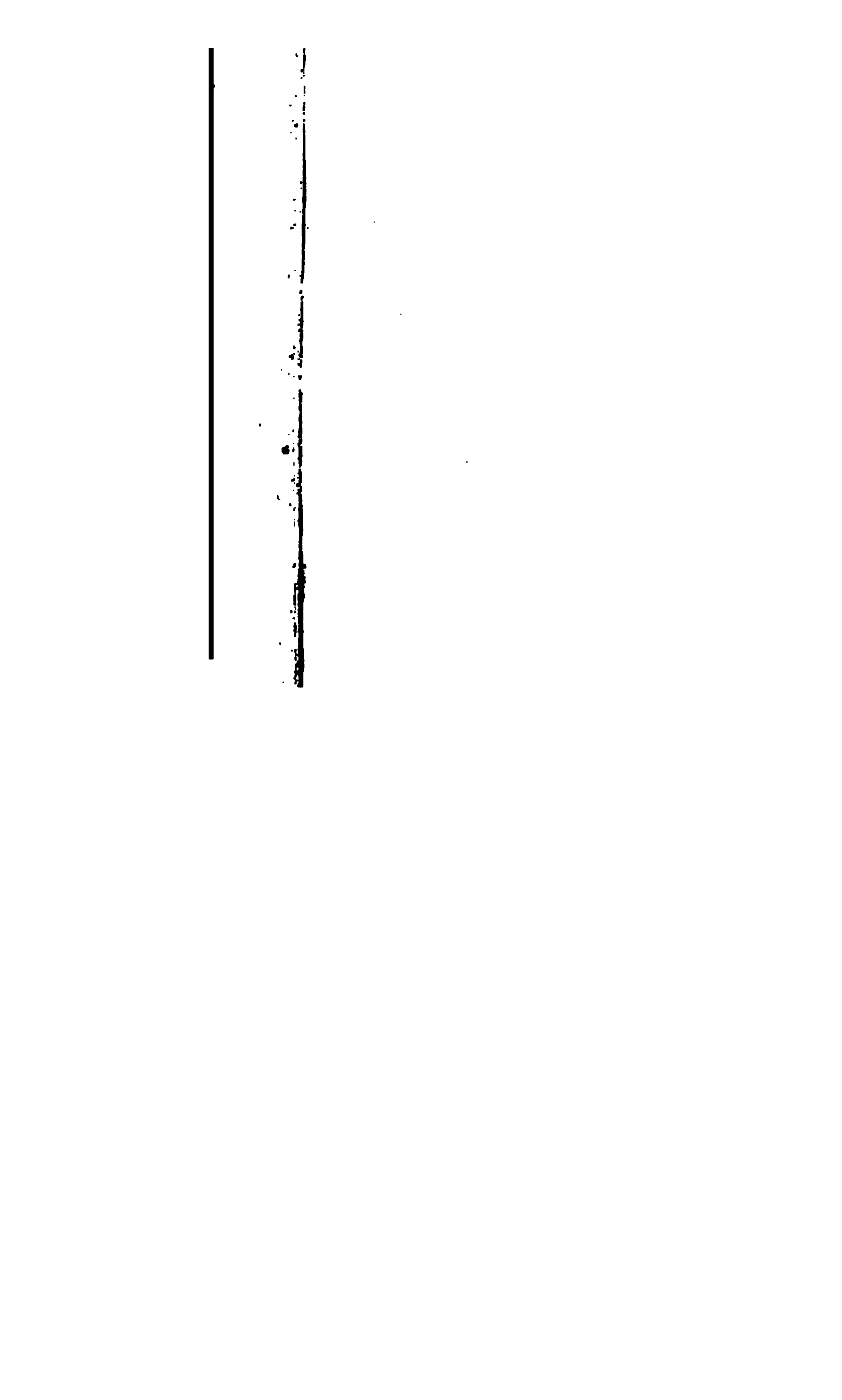
1) Nature 17. 1877.

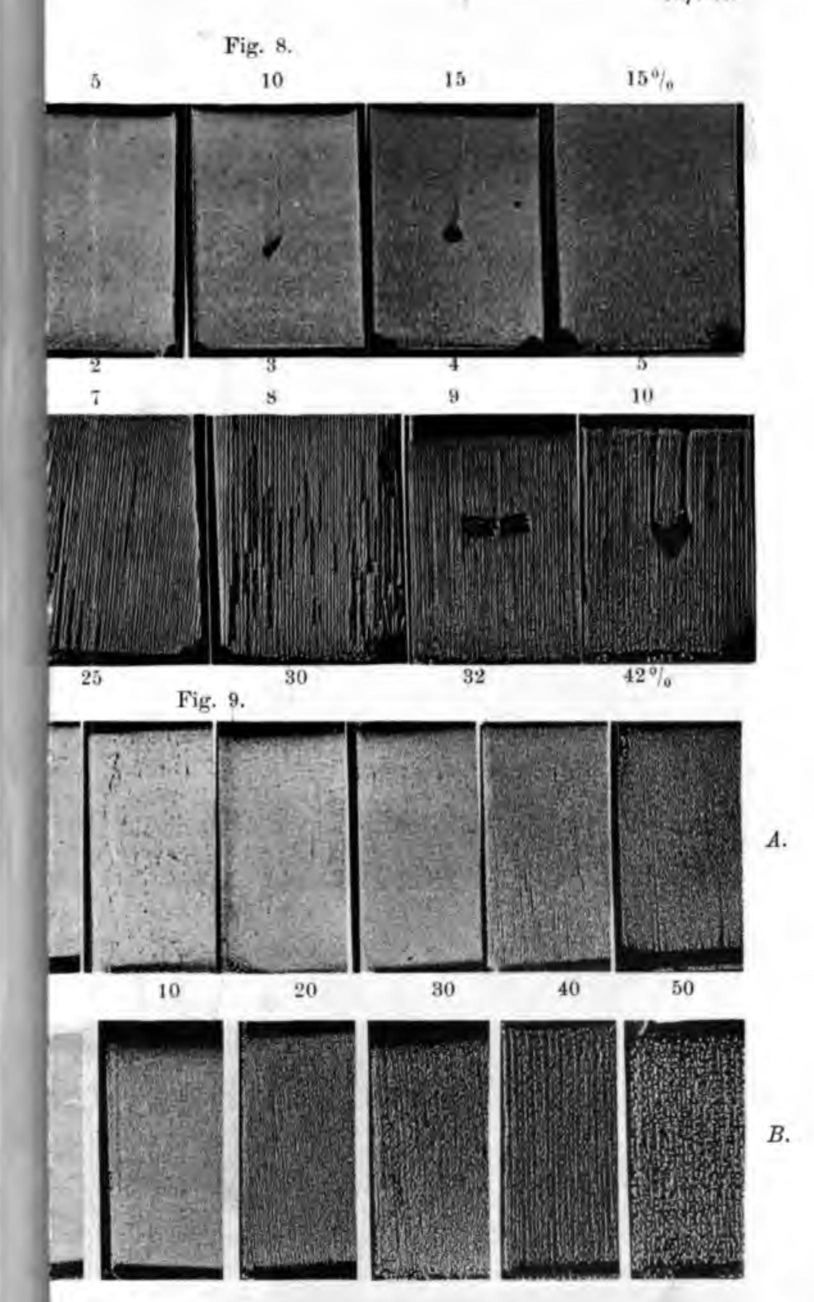
## Berichtigungen.

Bd. 50 (F. Kohlrausch) p. 388 und 403 lies $(1-n)$ statt $(n-1)$.
Bd. 51 (A. Wassmuth) p. 371 Zeile 17 von oben: statt $\varrho_3$ lese man $\varrho^2$.
„ 373 „ 9 „ „ „ $\varkappa^2$ „ „ $\varkappa^z$.
„ 375 „ 18 „ „ fehlt vor: die das Wort: auferlegt.
„ 376 „ 10 „ „ soll statt des ersten — ein = stehen.
„ 376 „ 12 „ „ soll statt autet stehen: lautet.
„ 377 „ 4 „ „ statt $\varrho V''$ soll stehen: $\varrho^3 V''$.
„ 377 „ 6 „ „ „ $\varrho^3 V''$ „ „ $\varrho^2 V''$.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.


Fig. 8.
287°
291°
180°
Fig. 10.
28° 10 20 30 40 50 29° 10 20 30 40 50 30° 10 20 30 40 50 31° 10 20




Fig. 8.
5 10 15 15 %
2 3 4 5
7 8 9 10
25 30 32 42 %
Fig. 9.
A.
10 20 30 40 50
B.

*Taf. III.*

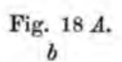


Fig. 18 *A*.



*a* *b* *c*



Fig. 18 *B*.



4



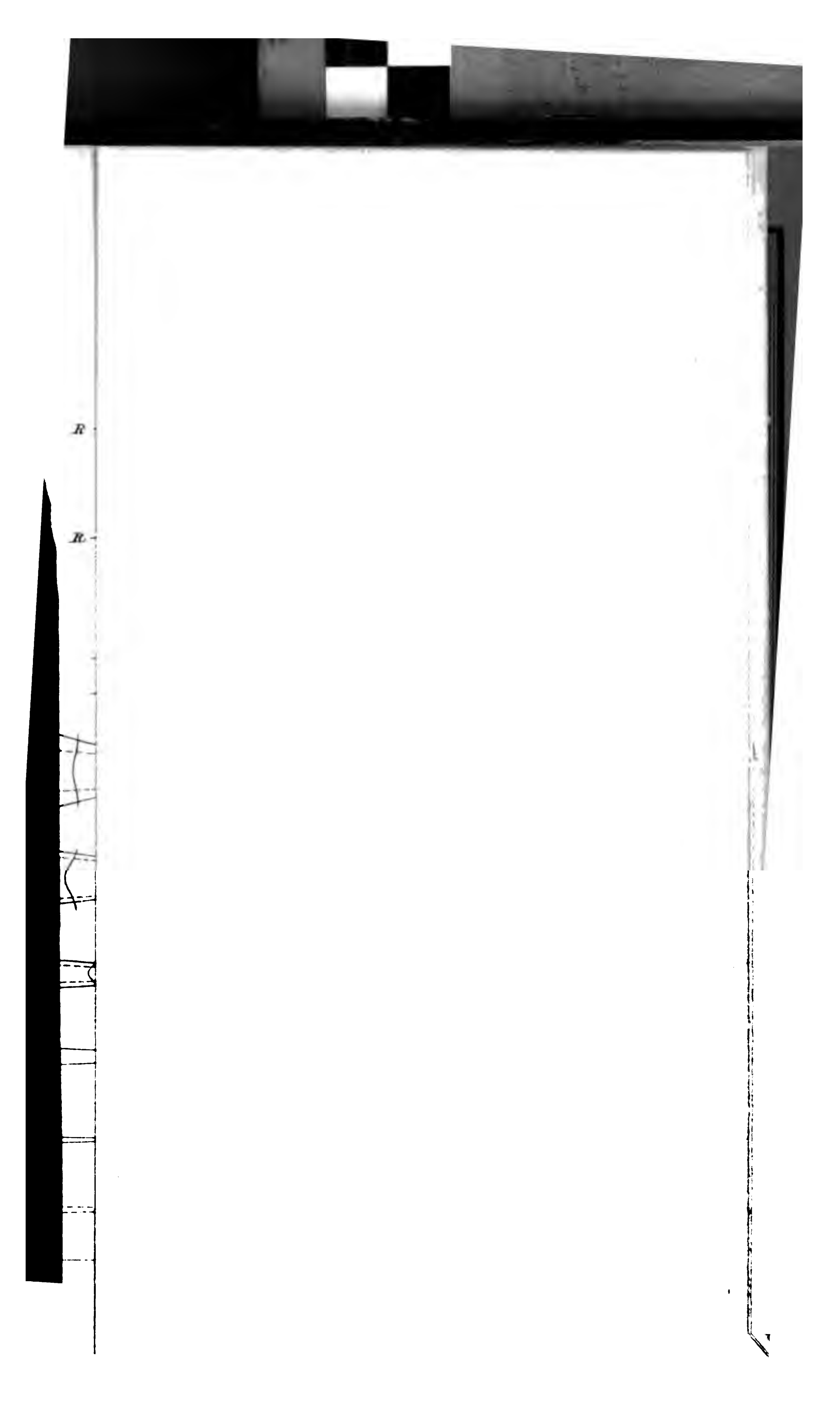


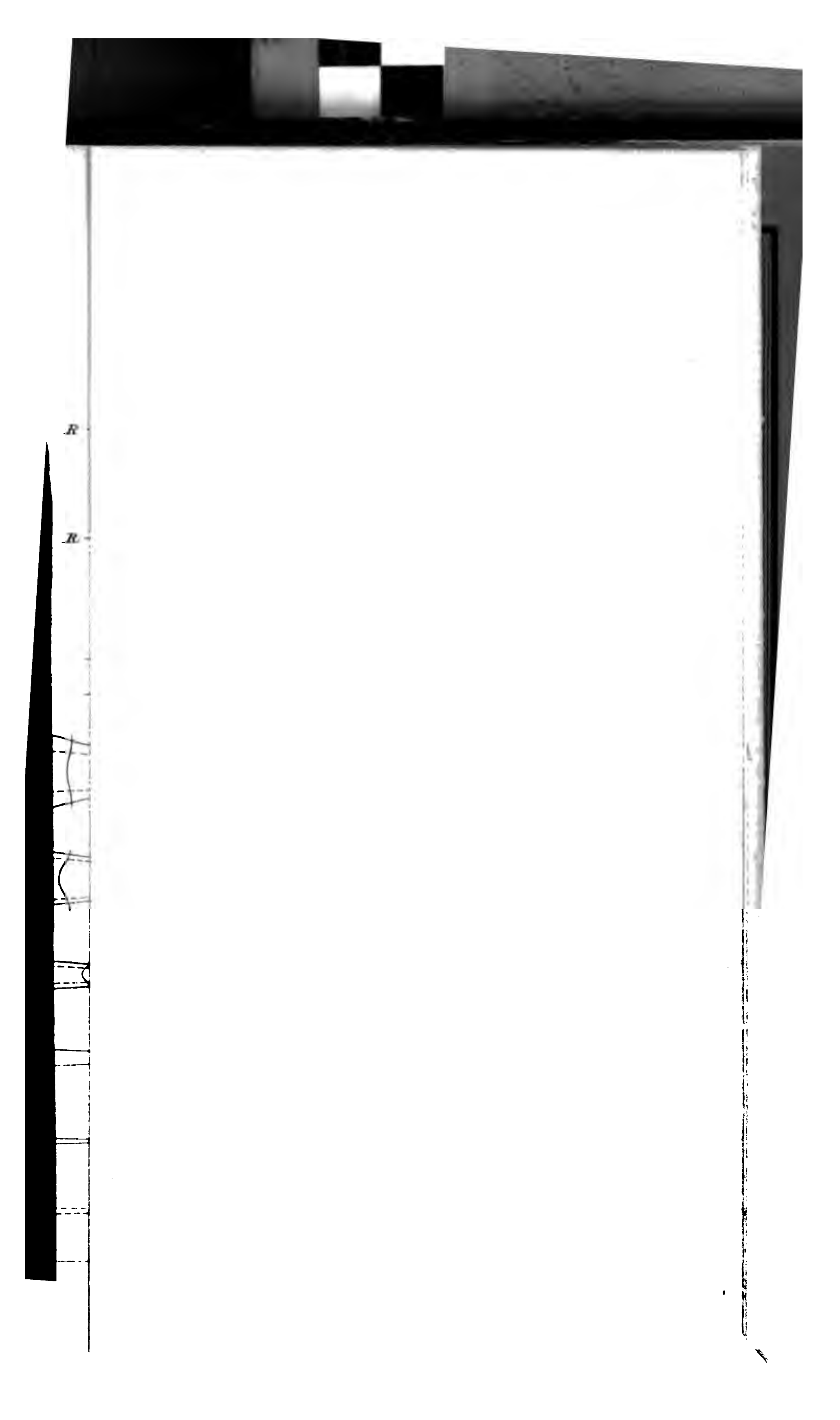
3

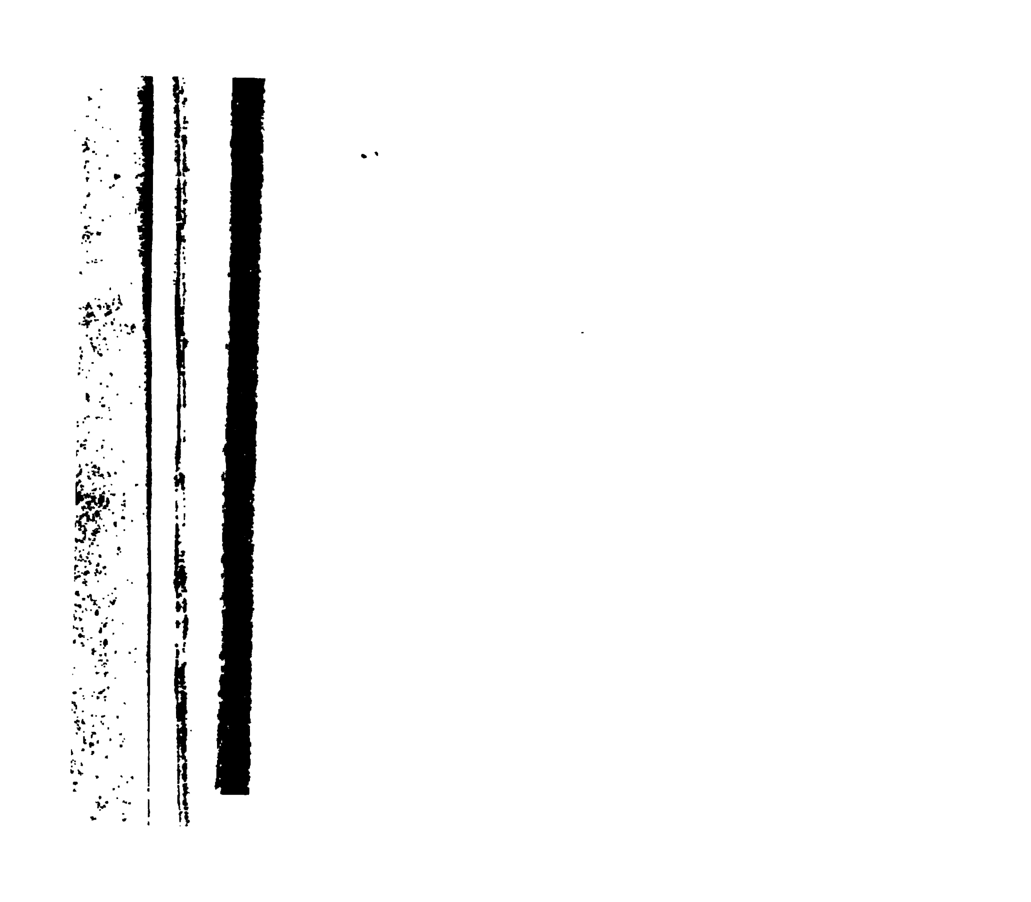
Fig. 17 *B*.

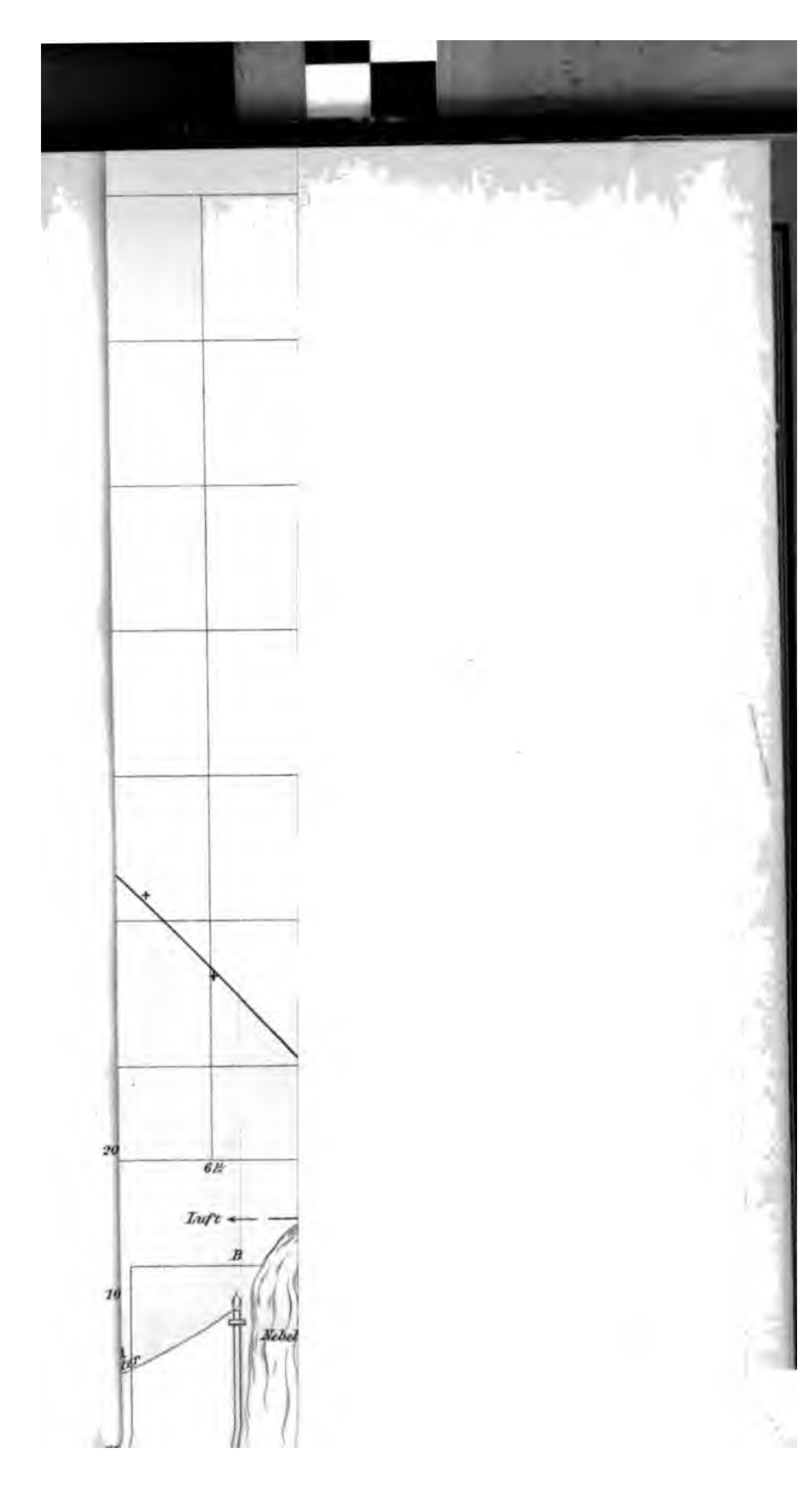


3 4




R
R




20
6½
Luft
B
10
Nebel

*Geschlossen am 15. December 1893.*

**1894.** **№ 1.**

# ANNALEN

DER

# PHYSIK UND CHEMIE.

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT DURCH

F. A. C. GREN, L. W. GILBERT, J. C. POGGENDORFF.

**NEUE FOLGE**

BAND 51. HEFT 1.

DER GANZEN FOLGE ZWEIHUNDERT SIEBENUNDACHTZIGSTEN BANDES ERSTES HEFT.

UNTER MITWIRKUNG

DER PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT ZU BERLIN

UND INSBESONDERE DES HERRN

H. VON HELMHOLTZ

HERAUSGEGEBEN VON

**G. UND E. WIEDEMANN.**

MIT DREI TAFELN.



LEIPZIG, 1894.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

(ARTHUR MEINER.)

# Inhalt.

Seite



---

Die geehrten Herren Mitarbeiter erlaubt sich die Redaction der Annalen ergebenst zu ersuchen:

1) Die Manuscripte **druckfertig** einzuliefern und in den Correcturen den beim Druck für sie verwendeten Raum nicht zu überschreiten;
2) die **Zeichnungen** in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuscript selbst einzuzeichnen), sowie, da die Figuren fortan möglichst in den Text eingefügt werden sollen, recht genau die Stelle des Manuscriptes anzugeben, wo sie hingehören;
3) **Citate** am Rande oder unten auf den Seiten der Manuscripte (nicht in dem Text selbst) und zwar möglichst in der in den „Fortschritten der Physik" üblichen Form mit Angabe des Namens, der Band-, Seiten- und Jahreszahl aufzuführen;
4) falls ausnahmsweise mehr als die 50 von der Verlagsbuchhandlung kostenfrei gelieferten **Sonderabdrücke** gewünscht werden, dies bei Rücksendung des ersten Correcturbogens an die Druckerei auf dessen erster Seite gefälligst bemerken, alle anderen, die Sonderabdrücke betreffenden Mittheilungen aber an die Verlagsbuchhandlung richten zu wollen.

---


Präcisions-Waagen
& Gewichte, für alle
Zwecke verfertigen
J. & A. Bosch,
Mechanik. & Optik.
Strassburg i/E.
Illustr. Preislisten

*Ausgegeben am 15. Januar 1894.*

**1894.** **№ 2.**

# ANNALEN

DER

# PHYSIK UND CHEMIE.

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT DURCH

F. A. C. GREN, L. W. GILBERT, J. C. POGGENDORFF.

**NEUE FOLGE**

BAND 51. HEFT 2.

DER GANZEN FOLGE ZWEIHUNDERT SIEBENUNDACHTZIGSTEN BANDES
ZWEITES HEFT

UNTER MITWIRKUNG

DER PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT ZU BERLIN

UND INSBESONDERE DES HERRN

H. VON HELMHOLTZ

HERAUSGEGEBEN VON

**G. UND E. WIEDEMANN.**

MIT ZWEI TAFELN.



LEIPZIG, 1894.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

(ARTHUR MEINER.)

# Inhalt.



---

Die geehrten Herren Mitarbeiter erlaubt sich die Redaction der Annalen ergebenst zu ersuchen:

1) Die Manuscripte **druckfertig** einzuliefern und in den Correcturen den beim Druck für sie verwendeten Raum nicht zu überschreiten;
2) die **Zeichnungen** in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuscript selbst einzuzeichnen), sowie, da die Figuren fortan möglichst in den Text eingefügt werden sollen, recht genau die Stelle des Manuscriptes anzugeben, wo sie hingehören;
3) **Citate** am Rande oder unten auf den Seiten der Manuscripte (nicht in dem Text selbst) und zwar möglichst in der in den „Fortschritten der Physik" üblichen Form mit Angabe des Namens, der Band-, Seiten- und Jahreszahl aufzuführen;
4) falls ausnahmsweise mehr als die 50 von der Verlagsbuchhandlung kostenfrei gelieferten **Sonderabdrücke** gewünscht werden, dies bei Rücksendung des ersten Correcturbogens an die Druckerei auf dessen erster Seite gefälligst bemerken, alle anderen, die Sonderabdrücke betreffenden Mittheilungen aber an die Verlagsbuchhandlung richten zu wollen.

---

In meinem Verlage wird erscheinen:

Das letzte grössere vollendete Werk des am 1. Januar d. J. verschiedenen

## Dr. Heinrich Hertz

o. ö. Professor der Physik an der Universität Bonn

# Die Prinzipien der Mechanik

in neuem Zusammenhange dargestellt.

Etwa 20 Bogen.

Das Manuscript ist vom Verfasser noch kurz vor seinem Tode abgeschlossen worden.

***Das Buch wird etwa zu Ostern erscheinen.***

Leipzig, Januar 1894.

Hochachtungsvoll

Johann Ambrosius Barth

(Arthur Meiner)

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

*Geschlossen am 15. Februar 1894.*

**1894.** **№ 3.**

# ANNALEN

DER

# PHYSIK UND CHEMIE.

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT DURCH

F. A. C. GREN, L. W. GILBERT, J. C. POGGENDORFF.

**NEUE FOLGE**

BAND 51. HEFT 3.

DER GANZEN FOLGE ZWEIHUNDERT SIEBENUNDACHTZIGSTEN BANDES DRITTES HEFT.

UNTER MITWIRKUNG

DER PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT ZU BERLIN

UND INSBESONDERE DES HERRN

H. VON HELMHOLTZ

HERAUSGEGEBEN VON

## G. UND E. WIEDEMANN.

MIT EINER TAFEL.



LEIPZIG, 1894.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.
(ARTHUR MEINER.)

# Inhalt.

*Geschlossen am 1. März 1894.*

**1894.** **№ 4.**

# ANNALEN

DER

# PHYSIK UND CHEMIE.

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT DURCH

F. A. C. GREN, L. W. GILBERT, J. C. POGGENDORFF.

NEUE FOLGE

BAND 51. HEFT 4.

DER GANZEN FOLGE ZWEIHUNDERT SIEBENUNDACHTZIGSTEN BANDES VIERTES HEFT.

UNTER MITWIRKUNG

DER PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT ZU BERLIN

UND INSBESONDERE DES HERRN

H. VON HELMHOLTZ

HERAUSGEGEBEN VON

**G. UND E. WIEDEMANN.**




LEIPZIG, 1894.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

(ARTHUR MEINER.)

# Inhalt.



Diesem Hefte liegen bei:
Verhandlungen der physikalischen Gesellschaft zu Berlin 1893 Nr. 3.

---

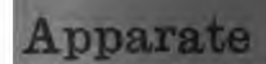
Die geehrten Herren Mitarbeiter erlaubt sich die Redaction der Annalen ergebenst zu ersuchen:

1) Die Manuscripte **druckfertig** einzuliefern und in den Correcturen den beim Druck für sie verwendeten Raum nicht zu überschreiten;
2) **die Zeichnungen** in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf **besonderen Blättern** beizulegen (nicht in das Manuscript selbst einzuzeichnen), sowie, da die Figuren fortan möglichst in den Text eingefügt werden sollen, **recht genau die Stelle des Manuscriptes anzugeben, wo sie hingehören;**
3) **Citate am Rande oder unten auf den Seiten der Manuscripte** (nicht in dem Text selbst) und zwar möglichst in der in den „Fortschritten der Physik" üblichen Form mit **Angabe des Namens, der Band-, Seiten- und Jahreszahl** aufzuführen;
4) falls ausnahmsweise mehr als die 50 von der Verlagsbuchhandlung kostenfrei gelieferten **Sonderabdrücke** gewünscht werden, dies bei Rücksendung des ersten Correcturbogens an die Druckerei auf dessen erster Seite gefälligst bemerken, alle anderen, die Sonderabdrücke betreffenden Mittheilungen aber **an die Verlagsbuchhandlung** richten zu wollen.

---

Hierzu eine Beilage von **Julius Springer** in **Berlin N.**

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

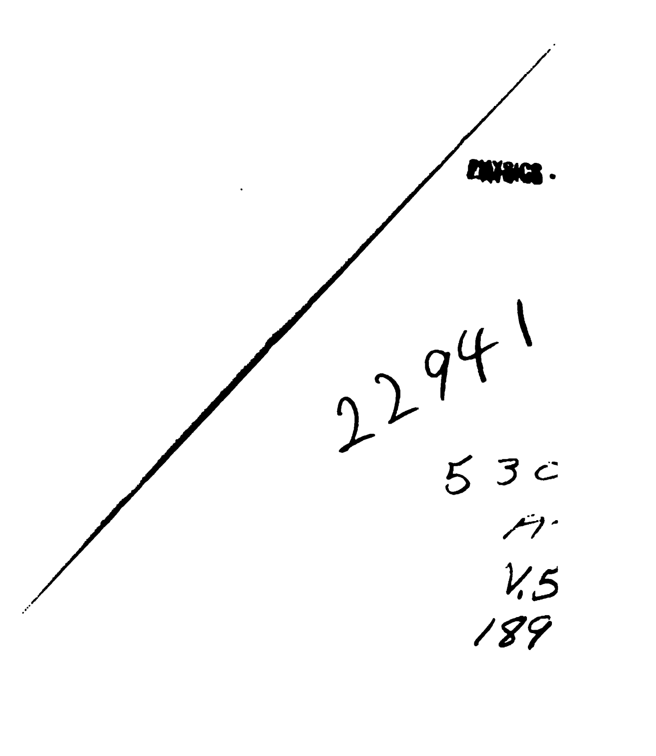











22941
53c
V.5
189